

**Zur Stabilisierung
von
 α -Kohlenstoffradikalen
durch
 π - und Methylthio-Substituenten**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
MANFRED STEPPUTTIS
aus Oer-Erkenschwick

Bochum 1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543113_0019

**Zur Stabilisierung
von
 α -Kohlenstoffradikalen
durch
 π - und Methylthio-Substituenten**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
MANFRED STEPPUTTIS
aus Oer-Erkenschwick

Bochum 1988

Berichterstatter:

Prof. Dr. D. Hasselmann

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung:

30. Juni 1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1983 bis November 1987 am Institut für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Hasselmann danke ich für die stets gewährte Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für sein Interesse und für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Meinen Eltern
und Karin
gewidmet

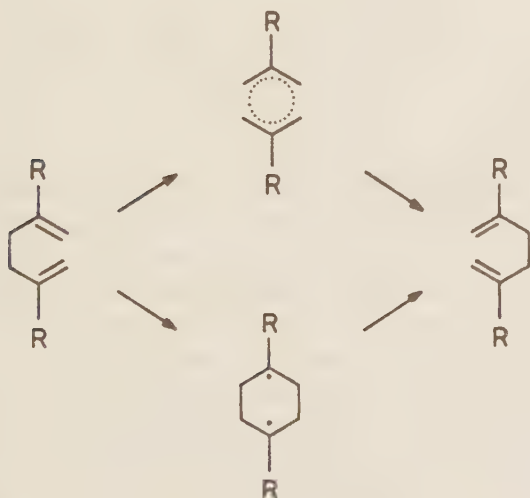
I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
ALLGEMEINER TEIL	
1. Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2. Synthese von 5 syn- und anti-substituierten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane.....	7
2.1. Generelle Synthesewege zu Bicyclo [2.1.1] hexanderivaten.....	7
2.2. Synthese 1-substituierter 4-Methylen- 1,5-hexadiene.....	9
2.3. Spektroskopische Eigenschaften der 1- substituierten 4-Methylen-1,5-hexadiene.....	15
2.4. Synthese 5-substituierter 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane.....	17
2.5. Spektroskopische Eigenschaften der C-5- substituierten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane...	20
2.6. 6-Methylenbicyclo [3.2.1] oct-2-en (<u>6</u>) und Bicyclo [4.2.1] nona-2,6-dien (<u>7</u>).....	26
2.7. 6-Methylenbicyclo [3.2.1] oct-2-en (<u>6</u>).....	29
2.8. Bicyclo [4.2.1] nonan (<u>68</u>).....	31
3. Thermolyse 5 syn- und anti-substituierter 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane.....	32
3.1. Allgemeines.....	32
3.2. Thermolyse von 5 syn- und anti-Methylthio- 2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (<u>s-8</u> und <u>a-8</u>).....	34
3.3. Thermolyse von 5 syn- und anti-Ethynyl-2- methylenbicyclo [2.1.1] hexan (<u>s-9</u> und <u>a-9</u>).....	36
3.4. Thermolyse von 5 syn- und anti-Phenyl-2- methylenbicyclo [2.1.1] hexan (<u>s-10</u> und <u>a-10</u>).....	39
3.5. Thermolyse von 5 syn- und anti-Vinyl-2- methylenbicyclo [2.1.1] hexan (<u>s-11</u> und <u>a-11</u>).....	40
4. Diskussion der Thermolyseergebnisse.....	42
4.1. Mechanistische Betrachtungen.....	42
4.2. Kinetische Parameter.....	47
4.3. Syn-anti-Stabilitätsunterschiede C5-substituierter 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane.....	49
4.4. Radikalstabilisierungsenergien (RSE).....	54

4.4.1.	Allgemeines.....	54
4.4.2.	Δ -Methylthio-Radikalstabilisierungsenergie.....	58
4.4.3.	Δ -Ethinyl-Radikalstabilisierungsenergie.....	61
4.4.4.	Δ -Phenyl-Radikalstabilisierungsenergie.....	65
5.	Zusammenfassung.....	69
EXPRIMENTELLER TEIL		
6.1.	Geräte und Betriebsbedingungen.....	71
6.2.	Synthese und Thermolyse von 5 syn- und anti- Methylthio-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (<u>s-8</u> und <u>a-8</u>).....	76
6.3.	Synthese und Thermolyse von 5 syn- und anti- Ethinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (<u>s-9</u> und <u>a-9</u>).....	107
6.4.	Synthese von 5 syn- und anti-Vinyl-2- methylenbicyclo[2.1.1] hexan (<u>s-11</u> und <u>a-11</u>).....	134
6.5.	5 syn- und anti-Phenyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (<u>s-10</u> und <u>a-10</u>).....	174
VERWENDETE KONSTANTEN.....		194
LITERATURVERZEICHNIS.....		195

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen ist die Untersuchung von Substituenteneffekten schon früh genutzt worden und kann somit als eine klassische Methode bezeichnet werden. Hierbei werden gezielte Veränderungen des Edukts vorgenommen, die zu bestimmten Änderungen des Übergangszustandes führen und sich so als Substituenteneffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit manifestieren¹⁾. Bei der Untersuchung von Substituenteneffekten ist eine Differenzierung des Substituenteneinflusses auf die jeweils beteiligten Grund- und Übergangszustände der Reaktion notwendig, weil zum Vergleich von Aktivierungsenergien Grundzustandseffekte berücksichtigt werden müssen²⁾. Darüberhinaus ist sicherzustellen, daß durch Einführung eines Substituenten kein Wechsel im Reaktionsmechanismus stattfindet, wie es z.B. bei der Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadienen wahrscheinlich ist, die je nach Substituent konzertiert oder über ein 1,4-Cyclohexadiyl verläuft³⁾.

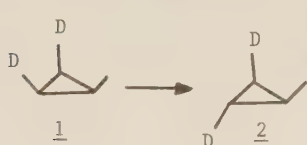


Gerade zur Interpretation solch problematischer Reaktionen ist die Kenntnis des Substituenteneinflusses auf Reaktionen, die definitiv mehrstufig über diradikalische Zwischenstufen verlaufen, wünschenswert.



Substituenteneinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit thermischer Umlagerungen werden im allgemeinen als Hinweis auf eine Beteiligung von Diradikalen an der Reaktion gewertet. Bei einer Reaktionsbeschleunigung wird der Substituenteneffekt in der Regel als Stabilisierung einer diradikalischen Zwischenstufe interpretiert^{1,4)}.

Sowohl bei der Pyrolyse von Cyclopropan⁴⁻⁶⁾ - wie auch Cyclobutan⁴⁾-derivaten zeigte sich, daß die Aktivierungsenergie für die Strukturisomerisierung im Falle einer Vinylsubstitution in beiden Fällen um mehr als 10 kcal/mol im Vergleich zum nichtsubstituierten Stammsystem erniedrigt wurde. Die Vinylcyclopropan - Cyclopenten Umlagerung wurde dabei mit der cis- trans - Isomerisierung von 1-Methyl-2,3-dideutero-cyclopropan verglichen.



$\lg A$ s^{-1}	E_a kcal/mol
15.35	62.5

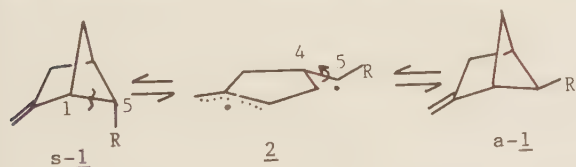


13.61	49.7
13.50	49.6

Der Einfluß der Substituenten wurde vielfach auf eine Resonanzstabilisierung intermediär gebildeter Diradikale als Stütze für einen Mehrstufenmechanismus zurückgeführt. Da offensichtlich bei der Diskussion von Reaktionsmechanismen thermischer Reaktionen Substituenteneffekte eine große Rolle spielen, wurde des weiteren versucht, quantitative Aussagen über mesomer oder induktiv wirkende Substituenten hinsichtlich ihrer resonanzstabilisierenden Wirkung bei thermischen Umlagerungen zu erhalten. Durch Vergleich der für die substituierten Vertreter gemessenen Aktivierungsenergien mit denen der nichtsubstituierten Stammverbindungen konnten α -Radikalstabilisierungsenergien (RSE) abgeschätzt werden. Während Substituenteneffekte in Kationen und Anionen gut dokumentiert sind und die Geschwindigkeiten ihrer Bildung im allgemeinen mit schon bekannten Substituentenparametern gut korrelieren⁷⁾, sind bis heute veröffentlichte quantitative Ergebnisse über Substituenteneinflüsse auf radikalische Zentren oft widersprüchlich. Gerade Ergebnisse aus Thermolysen gespannter Ringverbindungen, die wegen der

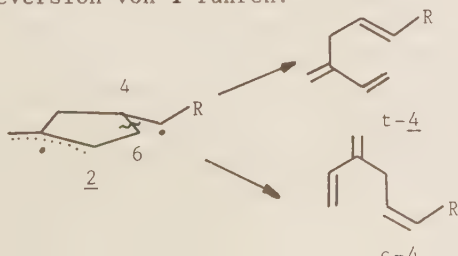
meist einheitlich saubere Reaktion eine vortreffliche Methode zur quantitativen Bestimmung von radikalischen Substituenteneffekten darstellen, divergieren oftmals recht deutlich von anderen radikalgenerierenden Methoden wie der Zersetzung von α, α' -disubstituierten Azoverbindungen⁸⁾, der Pyrolyse von Verbindungen bei niedrigen Drucken (VLPP)⁹⁾, dem Stoßrohrverfahren¹⁰⁾, oder dem Halogenabstraktionsverfahren¹¹⁾. Sehr oft auch wurden Ergebnisse in diesem Zusammenhang kontrovers diskutiert. Wasserstoffabstraktionsgeschwindigkeiten substituierter Toluole korrelierten mit Hammett-Substituentenkonstanten p oder p' , sodaß einige Autoren diese Korrelationen auf Übergangszustandseffekte¹²⁾, andere auf Grundzustandseffekte¹³⁾ zurückführten.

Als ein geeignetes Modellsystem, das die strukturellen Voraussetzungen für die experimentelle Untersuchung von α -Radikalsubstituenteneffekte besitzt, kann 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexan (1) angesehen werden. Untersuchungen an C-5 substituierten Hexanen 1 zeigten, daß sich Umlagerungen dieser Verbindungen offenbar gut zur Bestimmung von RSE-Werten eignen¹⁴⁻¹⁶⁾.



So konnten im Vergleich zum 5-Methyl-substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexan (3) die RSE-Werte einer Reihe von Substituenten erfolgreich bestimmt werden¹⁴⁻¹⁶⁾.

Thermische Reaktionen von 1 sollten ausschließlich über ein resonanzstabilisiertes Diradikal verlaufen, das durch Bruch einer der drei allylständigen Bindungen in 1 generiert werden kann. Der stabilisierende Einfluß eines Substituenten sollte zu einem bevorzugten Bruch der C1-C5-Bindung führen. Ein so gebildetes Diradikal 2 sollte nach Rotation um die C4-C5-Bindung zum Epimer recyclisieren. Untergeordneter, nachfolgender Bruch der C4-C6-Bindung in einem Diradikal 2 kann zu den acyclischen Trienen (4), den Produkten einer [2+2]-Cycloreversion von 1 führen:



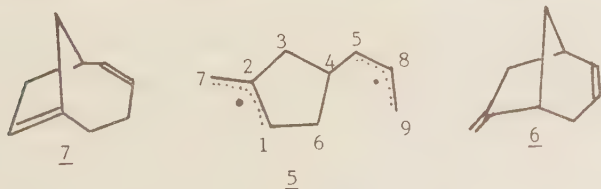
Da im Fall einer dominierenden thermischen syn-anti-Isomerisierung in 1 zu einem Zeitpunkt die geometrische Anordnung der Orbitale an C1 und C5 orthogonal und damit nicht-bindend sein muß, ist sichergestellt, daß gemessene Arrheniusparameter und daraus abgeleitete Radikalstabilisierungsenergien des jeweiligen Substituenten einem diradikalischen Prozeß entsprechen und nicht durch konzertierte Anteile am Reaktionsverlauf verfälscht werden. Außer der Bestimmung der α -Radikalstabilisierungsenergie des jeweiligen Substituenten sollte es möglich sein, anhand der gemessenen Gleichgewichte Aussagen über die thermodynamischen Stabilitätsunterschiede in den Grundzuständen von **s-1** und **a-1** für den betreffenden Substituenten R an C5 zu erhalten.

Die quantitative Auswertung von α -Radikalstabilisierungsenergien führte im Falle von π -Akzeptoren wie Carbomethoxy (RSE (CO₂Me/Me) = (3.9-6.0)±1 kcal/mol)^{14, 17)} und Carbonitril (RSE (CN/Me) = (5.1-6.1)±2.5 kcal/mol)^{14, 18)} zu einem, im großen und ganzen einheitlichen Bild. Demgegenüber wird in der Literatur über den Einfluß von Substituenten mit nichtbindendem Elektronenpaar nur spärlich und/oder erheblich divergierend berichtet. Über den quantitativen radikalischen Einfluß der Methylthiogruppe auf ein α -Kohlenstoffzentrum gibt es lediglich vier Untersuchungen und die ermittelten RSE-Werte variieren von 1.6-11 kcal/mol gegenüber Methyl¹⁹⁾. Es erschien daher angebracht, die RSE des Methylthiosubstituenten mit Hilfe unseres bereits erprobten Modellsystems zu bestimmen. Darüberhinaus kommt der Bestimmung der Kinetik einer Schwefelenthaltenden Spezies im Hinblick auf Luftreinhaltung und Atmosphärenchemie erhebliche Bedeutung zu.

Durch Delokalisierung eines freien Elektrons in benachbarte π -Systeme sollte ein besonders großer α -Substituenteneffekt zu erwarten sein. Der Einfluß einer mit dem Cyanosubstituenten isokonjugierten Ethinylgruppe auf ein radikalisches α -C-Zentrum wurde bisher nicht durch Kleinringpyrolyse quantitativ untersucht. Bisherige Aussagen zur RSE von Prop-2-ynyl gegenüber Methyl durch Bindungsdissoziationsenergiebestimmungen und AE (appearance-energy)-Messungen lieferten Werte, die von 4.3-15 kcal/mol variierten²⁰⁾. Es erschien deshalb sinnvoll, die RSE auch dieses Substituenten mit Hilfe des Systems 1 experimentell zu überprüfen und so seinen RSE-Wert auf ein solideres Fundament zu stellen.

Da die radikalische Benzylresonanz einen Eckwert in der Chemie freier Radikale darstellt, besitzt deren Ableitung besondere Bedeutung. Obwohl gerade im Falle des Phenylsubstituenten eine Vielzahl von Untersuchungen existiert, wurden Werte von 7-13.5 kcal/mol angegeben²¹⁾, die auch kontrovers diskutiert wurden. Es war deshalb naheliegend, auch diesen Substituenteneffekt durch Kleinringpyrolyse mit unserem System zu verifizieren.

Die Allylresonanzstabilisierungsenergie war Gegenstand sicherlich der meisten Untersuchungen über delokalisierte Radikale. Berichtete Werte schwankten von 9 bis 25 kcal/mol²²⁾ und wurden teilweise unterschiedlich definiert. Kürzlich konnte anhand eines thermodynamischen Kreisprozesses gezeigt werden, wie die verschiedenen definierten Energiewerte ineinander umgewandelt werden können²³⁾. Eine Untersuchung des Einflusses des Vinylsubstituenten in **1** sollte daher von aktuellem Interesse sein, auch im Hinblick auf einen Vergleich mit dem ethinyl- bzw. phenylsubstituierten System. Zusätzlich eröffnet ein aus dem vinylsubstituierten System **1** generiertes Diradikal **2** weitere Stabilisierungsmöglichkeiten. Ein durch einen C1-C5-Bindungsbruch generiertes cisoides Radikal **5** sollte neben Recyclisierung zum Epimeren von **1** auch durch Bindungsknüpfung zwischen C1 und C9 das 6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (**6**) bilden können. Über das thermische Verhalten von **6** bei hohen Temperaturen wurde bereits berichtet²⁴⁾. Darüberhinaus könnte durch Bindungsbildung zwischen C7 und C9 im Diradikal **5** das Brückenkopfolefin Bicyclo[4.2.1]nona-2,6-dien (**7**) zugänglich sein.



7 stellt jedoch auch das formale Cope-Umlagerungsprodukt von 5-Vinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan(**s-11**) dar. Kenntnisse über dieses bisher unbekannte Bredt-System mit $S = 7$ erscheinen wichtig, da **7** vermutlich an der Nahtstelle zwischen stabilen und instabilen Brückenkopfolefinen liegt.

Aufgabenstellung:

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die unbekannten 5 substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane (8-11) zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren. Die zu erwartende thermische Stereomutation im Falle von syn- und anti-8, 9 und 10 war zu untersuchen, die zugehörigen kinetischen Parameter waren zu bestimmen. Weiterhin sollten quantitative Daten für die Umwandlung von 5 syn- und anti-11 bestimmt werden. Die Strukturen der aus 11 zusätzlich zu erwartenden Produkte sollten durch unabhängige Synthesen gesichert werden.

	R
8	-S-CH ₃
9	-C≡CH
10	-C ₆ H ₅
11	-CH=CH ₂

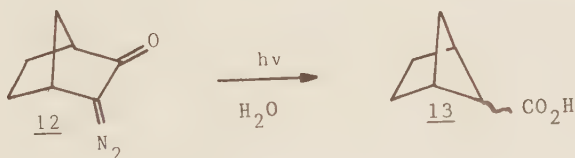


Aus den kinetischen Parametern der Umlagerungen der Systeme 8-10 sollten sich durch Vergleich mit den Daten der Methylsubstituierten Verbindung 3¹⁴⁾ als Referenz α -Radikalstabilisierungsenergien für die Substituenten Methylthio, Ethinyl und Phenyl ermitteln lassen. Aus den Gleichgewichtslagen der jeweiligen syn-anti-Epimerisierungen sollten sich Aussagen hinsichtlich des relativen sterischen Anspruchs der angeführten Substituenten in 5-Position des Bicyclo [2.1.1] hexangerüsts ergeben.

2. Synthese von 5 syn- und anti- substituierten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane

2.1. Generelle Synthesewege zu Bicyclo[2.1.1]hexanderivaten

Im Jahre 1900 wurde zum ersten Mal²⁵⁾ (fälschlicherweise²⁶⁾) über die Darstellung eines Bicyclo[2.1.1]hexanderivates berichtet. Obwohl einzelne Versuche zur Herstellung des Bicyclus unternommen wurden²⁷⁾, gelang es erst 1955 Horner und Spietschka²⁸⁾ einen generellen Syntheseweg vorzustellen. Schlüsselschritt dieser Synthese war die Photolyse des α -Diazoketons **12**, das nach Stickstoffverlust über eine Wolff-Umlagerung zum Ringverengungsprodukt **13** führte.

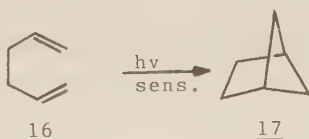


In den folgenden Jahren wurden nach dieser Methode zahlreiche Verbindungen dieses Typs synthetisiert²⁹⁾. Aus der speziellen Klasse der für uns interessanten C-5-substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane konnten die Epimeren von 5-Carbomethoxy-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**25**)¹⁴⁾ sowie von 5-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**22**)³²⁾ durch Ringverengung nach obigem Schema dargestellt werden. Allerdings mußten die Gesamtausbeuten von **25** und **22** als unbefriedigend angesehen werden, da der Darstellung der Bicyclen eine mehr als zwölfstufige Synthesesequenz voranging. Es erschien daher wünschenswert, eine alternative Synthesemethode anzuwenden.

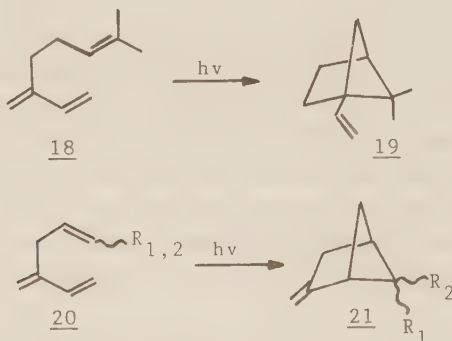
1965 gelang es Bond, Jones und Scerbo³⁰⁾ durch intramolekulare Cycloaddition aus dem Dienons **14** bei Bestrahlung in n-Pentan in guter Ausbeute das entsprechende bicyclische Keton **15** darzustellen.



Die Beobachtung, daß acyclische 1,5-Diene, die in 2-Stellung keinen Substituenten tragen, bei sensibilisierter Bestrahlung bevorzugt eine "gekreuzte" [2+2] Photocyclisierung im Gegensatz zu 1,6- oder 1,7-Dienen, die "gerade" photocyclisieren, eingehen, war ausschlaggebend für die Nutzung dieses zentralen Reaktionsschrittes für die Darstellung einer Reihe von substituierten Bicyclo[2.1.1]hexanen³¹⁾. Die sensibilisierte Bestrahlung von 1,5-Hexadien (**16**) führte zum Stammsystem **17**^{31a)}.

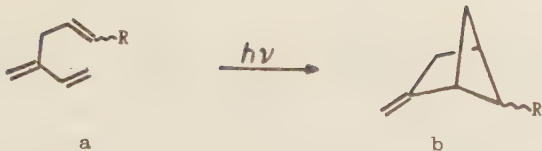


Gleichfalls ließen sich Triene, die sowohl ein 1,5-Hexadien- als auch ein 1,3-Butadien-Strukturelement enthielten, zu Bicyclo[2.1.1]hexanen sensibilisiert photocyclisieren. Aus β -Myrcen (**18**) wurde das 1-Vinyl-substituierte Bicyclo[2.1.1]hexanderivat **19**, aus dem Trien **20a** und seinen methylierten Vertretern **20 b-d** die in 5-Position methylierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane **21**, sowie **s-3** und **a-3**^{31a)} erhalten.



a) $R_1, R_2 = H$; b) $R_1, R_2 = CH_3$; c) $R_1 = H, R_2 = CH_3$ d) $R_1 = CH_3, R_2 = H$

Da **21** das vollständige von uns angestrebte Substitutionsmuster am Stammsystem **17** enthält, sollte die Sequenz **20** $\rightarrow$ **21** zur Darstellung 5 syn- und anti- substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane die Methode der Wahl sein. So konnten die Systeme **22-27** erfolgreich durch diesen Reaktionsschritt dargestellt werden.



22 R = COCH₃
24 R = OCOCH₃
26 R = N(CH₃)₂

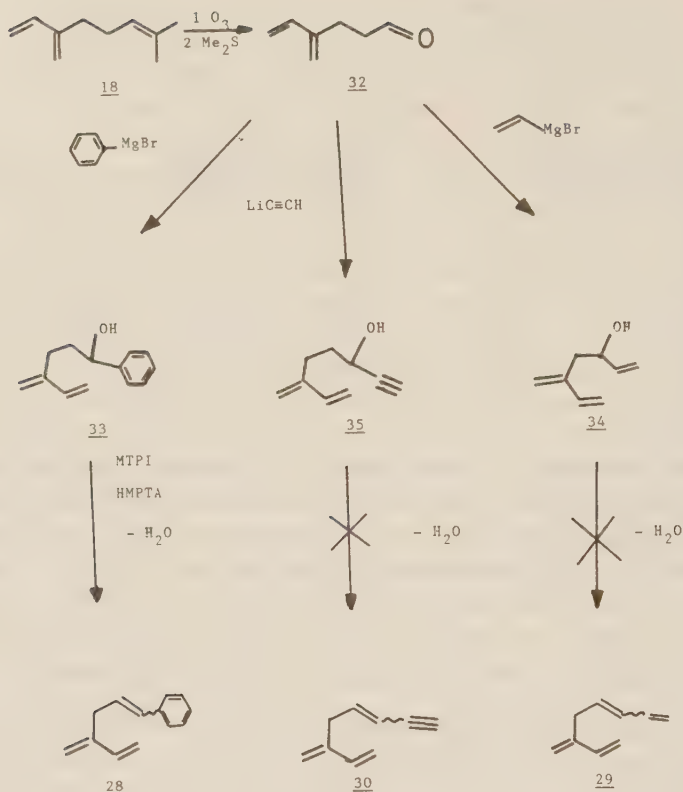
23 R = OCH₃
25 R = COOCH₃
27 R = CH₃

Ein Vorteil dieser Synthesesequenz im Gegensatz zu den Darstellungen von **22** und **25** aus geeignet substituierten Vorläufern **12** ist die Tatsache, daß **20** auf sehr viel kürzerem Weg zu synthetisieren ist als der entsprechend substituierte Bicyclus **12**. Die Darstellung der gewünschten Bicyclo [2.1.1] hexane auf diesem Weg hat gleichzeitig den Vorteil, daß die aus einer thermischen Fragmentierung des Cyclobutanringes in **1** erwarteten Hauptprodukte bereits aus der Synthese vorliegen. Die Synthesestrategie umfaßte daher Überlegungen, wie die erforderlichen, in der 1-Position substituierten, bisher unbekannten Triene **28**, **29**, **30** und **31** auf möglichst kurzen Synthesewegen zugänglich sind.

2.2.Synthese 1-substituierter 4-Methylen-1,5-hexadiene

Als Ausgangsverbindung zur Darstellung der gewünschten Triene wurde anfangs 4-Methylen-5-hexenal (**32**)³⁴⁾ gewählt, da es einerseits die erforderliche Butadieneinheit im Molekülgerüst enthält, und sich andererseits auf Grund der reaktiven Carbonylgruppe auf vielfältigste Art und Weise in 1-substituierte 4-Methylen-1,5-hexadiene **20** umwandeln lassen sollte^{15,16)}. **32** wurde nach Literaturvorschrift³⁴⁾ durch kontrollierte Ozonolyse von 7-Methyl-3-methylen-1,6-octadien (β -Myrcen, **18**) bei -70°C in Methanol und anschließender reduktiver Aufarbeitung mit Dimethylsulfid erhalten. Umsetzung von **32** mit geeigneten Nucleophilen sollte die bisher unbekannten Alkohole **33**, **35**, sowie die schon bekannte Verbindung **34**³⁵⁾ ergeben, die sich durch nachfolgende Dehydratisierung in die neuen, offenkettigen Olefine **28-30** umwandeln lassen sollten.

Schema 1:



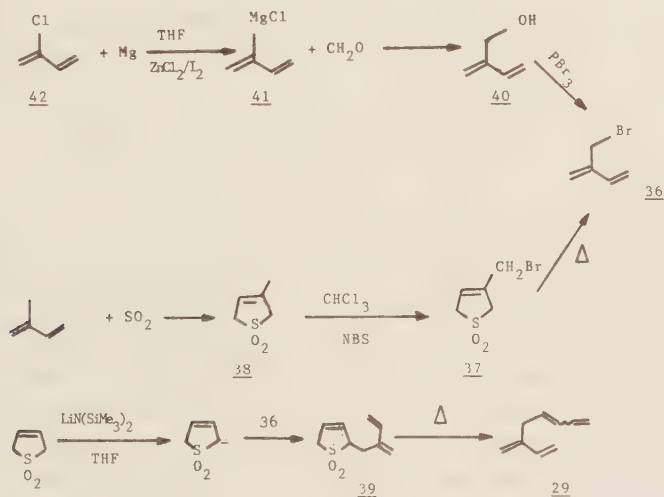
Aus der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid³⁶⁾ mit **32** wurde mit einer Ausbeute von 53.2% 1-Phenyl-4-methylenhex-6-en-1-ol (**33**) als farbloses Öl erhalten. Anschließende Wasserabspaltung mit Methyltriphenoxyphosphoniumiodid (MTPI) in HMPTA³⁷⁾ lieferte das Trien trans-1-Phenyl-4-methylen-1,5-hexadien (**28**) in 68%.

Umsetzung von **32** mit Vinylmagnesiumbromid ergab 6-Methylen-1,7-octadien-3-ol (**34**)³⁵⁾, dessen Dehydratisierung mit MTPI in HMPTA³⁷⁾, mit H_2SO_4 ¹⁴⁾ sowie über das Tosylat in unseren Händen nicht gelang. Ferner gelang es nicht, das aus dem Alkohol **34** mit PBr_3 gebildete Bromid erfolgreich mit Diazabicycloundecen (DBU) zu dehydrohalogenieren³⁸⁾. Der Versuch, das aus **34** durch Oxidation mit PCC gebildete Keton³⁵⁾ über das Tosylhydrazon mit MeLi zum Tetraen **29**³⁹⁾ umzusetzen, schlug ebenfalls fehl.

Monolithiumacetylid wurde mit 4-Methylen-5-hexenal (**32**) bei -78°C in THF als Komplexbildner ⁴⁰⁾ quantitativ zu 6-Methylen oct-7-en-1-in-3-ol (**35**) umgesetzt. Dehydratisierung des Ethinylcarbinols **35** konnte wie im Fall von **34** nicht erreicht werden. Vergeblich wurde die Wasserabspaltung mit MTPI in HMPTA³⁷⁾, mit POCl_3 in Pyridin⁴¹⁾, mit $\text{FeCl}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ⁴²⁾, in DMSO⁴³⁾, über Aluminiumalkoxide ⁴⁴⁾ sowie mit H_2SO_4 ¹⁴⁾ versucht. Dehydrobromierung erwies sich ebenfalls als ungeeignet³⁸⁾. Da diese schöne Dreischrittsynthese zu **29** und **30** unerwarteterweise nicht realisiert werden konnte, mußte eine völlig neue Synthesestrategie entwickelt werden.

Für das Tetraen **29** wurden mehrere Synthesewege in Erwägung gezogen. Eine erste potentielle Synthesesequenz zu **29** ist in Schema 2 skizziert:

Schema 2:

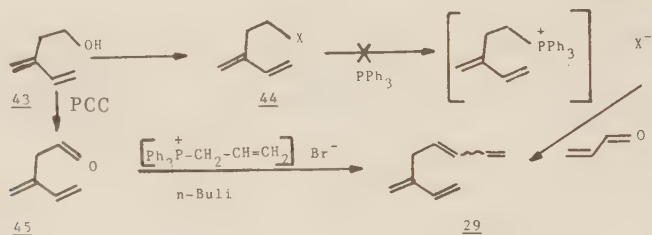


2-Bromomethyl-1,3-butadien (**36**) wurde von *Krug* und *Jen*⁴⁵⁾ durch Pyrolyse von 3-Bromomethyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**37**) erhalten. **37** konnte durch Bromierung von 3-Methyl-2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**38**) mit NBS in Gegenwart von Benzoylperoxid dargestellt werden⁴⁵⁾. Die Synthese von (substituierten) 2,5-Dihydrothiophenen-1,1-dioxiden basiert auf dem Verfahren von *Frank* und *Seven*⁴⁶⁾. Umsetzung von **36** mit dem Anion⁴⁷⁾ des 2,5-dihydrothiophen-1,1-dioxids sollte das erwünschte in 2-Position substituierte

Derivat **39** geben, das bei Pyrolyse unter SO_2 -Ausstoß das angestrebte Tetraen **29** liefern sollte. Eine Alternative zur Darstellung von **36** sollte durch Überführung des Alkohols **40** mit PBr_3 in das Bromid **36** gegeben sein. Der Vorläufer des Alkohols **40**, 2-(1,3-butadienyl) magnesiumchlorid (**41**), wurde nicht wie bisher aus 4-Chlor-1,2-butadien⁴⁸⁾, sondern aus dem leicht erhältlichen 2-Chlor-1,3-butadien (Chloropren) (**42**) hergestellt⁴⁹⁾.

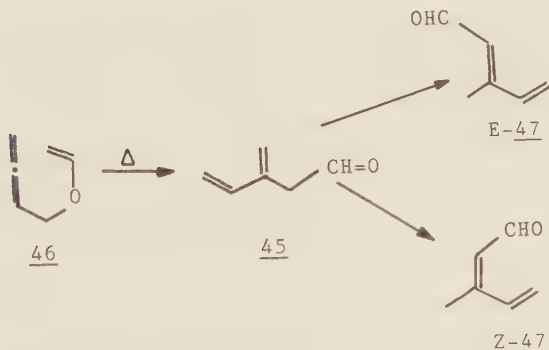
Schlüsselschritt für einen zweiten möglichen Syntheseweg zur Darstellung von in 1-Position substituierten 4-Methylen-1,5-hexadienen, der auch in der Vergangenheit erfolgreich beschritten wurde¹⁶⁾, stellt die *Wittig*-Reaktion dar (Schema 3).

Schema 3:



Da **37** in der Literatur als starkes Hautgift und **36** als Lacrimator ausgewiesen sind⁴⁵⁾, ferner der Syntheseweg unter Beteiligung einer *Wittig*-Reaktion den Vorteil besitzt, kürzer zu sein, wurde zur Darstellung des Tetraens **29** die Reaktionsfolge gemäß Schema 3 eingeschlagen. Umsetzung von 2-(1,3-butadienyl)magnesiumchlorid (**41**) mit Ethylenoxid ergab 3-Methylen-4-pentenol (**43**) in 63% Ausbeute⁴⁹⁾. Bromierung von **43** mit PBr_3 lieferte **44** ($\text{X}=\text{Br}$), dessen Umsetzung mit Triphenylphosphin trotz breiter Variation der Versuchsbedingungen nicht das entsprechende *Wittig*-Salz lieferte. Als Lösungsmittel wurden C_6H_6 ⁵⁰⁾, DMF ^{51), 52), 53)}, CH_3NO_2 sowie CH_3CN ⁵⁴⁾ benutzt. Das Reaktionsgemisch wurde bis zu 60 h am Rückfluß gekocht⁵⁵⁾, letztendlich in Ampullen eingeschmolzen und noch drastischeren Bedingungen unterworfen (Ölbath: 150°C , 16 h), ohne daß sich das entsprechende Phosphoniumsalz bildete. Umsetzung von **43** mit Tosylchlorid und anschließende Reaktion mit NaI in Aceton lieferte das entsprechende Iodid **44** ($\text{X}=\text{I}$). Auch in diesem Fall gelang es trotz vielfältiger Versuche mit Triphenylphosphin nicht, das gewünschte *Wittig*-Salz zu erhalten⁵⁶⁾. Ebenfalls erfolglos war die Reaktion von **43** mit Triphenylphosphinhydrogenbromid^{57), 58)}.

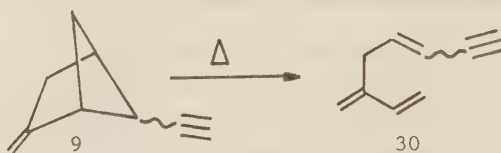
Umsetzung des Dienaldehyds **45** mit entsprechenden Wittig-Salzen führte in der Vergangenheit zwar erfolgreich, wenn auch in sehr geringen Ausbeuten zu den gewünschten 4-Methylen-1,5-hexadienen **22**¹⁶⁾, **23**³³⁾ und **25**¹⁶⁾. Ein Grund für die schlechten Ausbeuten war die umständliche Synthese von 3-Methylen-4-pentalenal (**45**) nach Skattebol⁵⁹⁾. Schlüsselschritt dieser Synthese war die Claisen-Umlagerung des Allenyl-vinylethers **46** bei 440°C zu **45**:



45 isomerisierte dann sehr schnell katalytisch zu den geometrischen Isomeren von 3-Methyl-2,4-pentadienal (**E**- und **Z-47**)¹⁶⁾. Durch die gute Zugänglichkeit von **43** konnte nun **45** durch Oxidation in viel größerem Maßstab gewonnen werden. Von mehreren erprobten Oxidationsmitteln⁶⁰⁾ erwies sich PCC⁶¹⁾ am zweckmäßigsten, sodaß **43** in **45** in 85% Ausbeute ohne weitere Isomerisierung umgewandelt werden konnte. Anschließende Reaktion mit dem Ylid von Allyltriphenylphosphoniumbromid⁶²⁾ lieferte *cis*- und *trans*-6-Methylen-1,3,5-octatrien (**29**) in einer Ausbeute von 8.3%. Aus dieser Reaktion gingen die geometrischen Isomere von **29** im Verhältnis *cis* : *trans* = 1.2 : 1.0 hervor. Ihre strukturelle Zuordnung erfolgte auf Grund ihrer ¹H-NMR Spektren.

Da die Einführung der Propinylidengruppe u.a. durch Dehydrobromierung des aus **35** erhaltenen 3-Brom-alkins nicht gelang (siehe oben), wurde nach der Methode von Eiter und Oediger⁶³⁾ versucht, das Trienin **30** durch Wittig-Reaktion darzustellen. Die bekannten Schwierigkeiten der Ylidbildung im Falle von Triphenyl-propargylphosphoniumbromid (hergestellt aus Propargylbromid, Bromwasserstoffsäure und Triphenylphosphin)⁶³⁾ traten auch bei uns auf, da Reaktion mit **45** nicht erfolgte. Mit dem entsprechend endständig

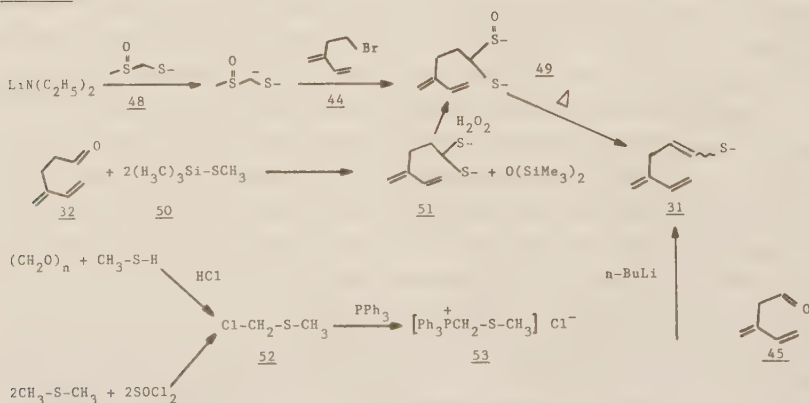
Trimethylsilyl-geschützten Phosphoniumsalz wurde die *Wittig*-Reaktion bisher nicht versucht. *cis*- und *trans*-1-Ethynyl-4-methylen-1,5-hexadien (*c*- und *t*-**30**) konnten jedoch durch Pyrolyse der Bicyclen **5** *syn*- und *anti*-Ethynyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (*s*- und *a*-**9**) im Strömungssystem bei 460°C und 10⁻³ Torr erhalten werden.



Das Isomerenverhältnis von *cis* : *trans* in **30** betrug 2.2 : 1. Die strukturelle Charakterisierung der gaschromatographisch getrennten geometrischen Isomere von **30** erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch.

Zur Darstellung von *cis*- und *trans*-1-Methylthio-4-methylen-1,5-hexadien (*c*- und *t*-**31**) wurden drei Synthesewege präparativ erprobt (Schema 4).

Schema 4:



Zunächst wurde Methyl-methylthiomethylsulfoxid (**48**) mit Lithium-diethylamid in THF zum Anion deprotoniert⁶⁴⁾. Nach Bildung des Anions von **48** wurde dieses bei -70°C mit dem Bromid **44** umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde **49** über Nacht in Toluol unter Rückfluß erhitzt. *c*- und *t*-**31** bildeten sich in einem Verhältnis von 1 : 1,7.

Die Umsetzung fand insgesamt nur zu 50% statt. Neben 10% einer nicht aufgeklärten Verbindung fanden sich im aufgearbeiteten Substanzgemisch noch 40% nicht umgesetztes Bromid **44**. Da auch bei breiter Variation der Reaktionsbedingungen kein höherer Alkylierungsgrad von **48** erreicht werden konnte, wurde diese Synthesesequenz aufgegeben.

Zweitens wurde versucht, das alkylierte Methylthiomethylsulfoxid **49** über den Umweg einer vorgeschalteten Thioacetalisierung zu erhalten⁶⁵⁾. Die Umsetzung von **32** mit Methyltrimethylsilylsulfid (**50**) zu **51** gelang jedoch ebenfalls nur zu 50%, nachfolgende Oxidation mit H₂O₂ zu **49** sollte die Ausbeute an **49** nochmals senken. Daher wurde diese Synthesemöglichkeit als zu unökonomisch nicht weiter verfolgt.

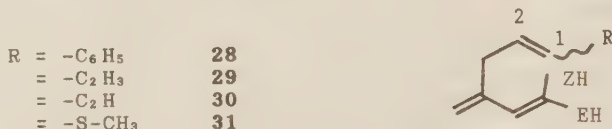
Auf dem dritten eingeschlagenen Syntheseweg wurde im ersten Schritt Chlormethylmethylsulfid (**52**) sowohl durch Reaktion von Thionylchlorid mit Dimethylsulfid⁶⁶⁾ in 97% Ausbeute, wie auch durch Umsetzung von Methylmercaptan mit Paraformaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff in 68% Ausbeute erhalten^{67, 68)}. **52** ergab mit Triphenylphosphin Methylthiomethyltriphenylphosphoniumchlorid (**53**) in 98% Ausbeute⁶⁹⁾. In allen drei Reaktionen konnten die Literatúrausbeuten von uns erheblich gesteigert werden. **45** wurde nun mit dem Ylid des Wittig-Salzes **53** quantitativ zu cis- und trans-1-Methylthio-4-methylen-1,5-hexadien (c- und t-**31**) umgesetzt. Die geometrischen Isomere von **31** entstanden hier, anders als auf dem ersten Syntheseweg, im Verhältnis c : t = 1.3 : 1.

1-Acetyl-4-methylen-1,5-hexadien **22a** wurde in Analogie zu Rottlaender¹⁶⁾ durch Reaktion von **45** mit Acetylmethylentriphenylphosphoran⁷⁰⁾ unter veränderten experimentellen Bedingungen dargestellt.

2.3. Spektroskopische Eigenschaften der 1-substituierten 4-Methylen-1,5-hexadiene

Die Charakterisierung der 1-substituierten 4-Methylen-1,5-hexadiene **28**, **29**, **30** und **31** ergab sich aus der jeweiligen Synthesesequenz sowie den spektralen Daten der Zwischen- und Endprodukte. **29**, **30** und **31** wurden durch PGC (bis zu dreimal) in ihre geometrischen Isomere getrennt und besaßen in der Regel eine Reinheit von 99%. In allen Fällen konnten durch die spektralen Daten die Struktur der einzelnen Verbindungen eindeutig zugeordnet werden. Kriterien für die Zuordnung der Signale in ¹H-NMR-Spektren basierten

u.a. auf 2D-COSY-Aufzeichnungen, sowie auf ^1H , ^{13}C - δ , δ -korrelierten Spektren. In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen einiger Protonen, und in Tabelle 2 sind die jeweiligen Kopplungskonstanten aufgelistet. Weitere Signallagen, sowie Abbildungen der ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindungen sind im Experimentellen Teil wiedergegeben.



Tab. 1 : Chemische Verschiebungen (δ /ppm) ausgewählter Protonen aus ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3) von 1-substituierten 4-Methylen-1,5-hexadienen

Verbg.	1-H	2-H	3-H ₂	5-H	6Z-H	6E-H
t-28	6.50	6.34	3.15	6.51	5.37	5.14
t-29	6.09	5.75	2.99	6.39	5.02	4.97
c-29	6.10	5.50	3.08	6.40	5.23	5.12
t-30	5.50	6.30	3.02	6.38	5.20	5.07
c-30	5.55	6.05	3.25	6.40	5.31	5.09
t-31	6.03	5.48	2.99	6.39	5.22	5.06
c-31	5.98	5.58	3.01	6.39	5.28	5.08

Tab. 2 : Kopplungskonstanten ($|J|$ in Hz) von 1-substituierten 4-Methylen-1,5-hexadienen (^1H -NMR, 400 MHz, CDCl_3)

Verbg.	$^3J_{1,2}$	$^3J_{2,3}$	$^3J_{5,6Z}$	$^3J_{5,6E}$	$^4J_{1,3}$
t-28	16.0	6.8	17.5	11.0	—
t-29	15.0	7.0	17.5	10.5	—
c-29	11.0	7.5	17.3	10.8	—
t-30	16.0	6.8	17.5	10.8	2.2
c-30	11.0	7.3	17.5	10.5	2.1
t-31	15.0	7.0	17.5	10.8	0.8
c-31	9.3	7.1	17.5	10.8	1.5

Die stereochemische Differenzierung der cis- und trans-Isomere erfolgte ^1H -NMR-spektroskopisch anhand der charakteristischen Kopplungskonstanten der Protonen 1-H und 2-H. Während die Resonanzlage dieser Protonen bei den, an C-1 Sauerstoff funktionalisierten, 4-Methylen-1,5-hexadienen **23a** und **24a** jeweils zu höherem Feld verschoben ist, wenn die C-1-C-2 Doppelbindung in **20** cis-Anordnung besitzt¹⁶⁾, kann für die Verbindungen **29-31** eine solche Beziehung

nicht aufgestellt werden. Die Lage der Protonen der Butadieneinheit stehen im Einklang mit den chemischen Verschiebungen von ähnlichen, bereits bekannten Verbindungen^{34, 59, 71)}. ^{13}C , IR und Massenspektren untermauern die jeweils zugeordneten Strukturen, die ebenso durch korrekte C-H Analysen belegt sind. Weitere Analysedaten der bisher unbekannten Triene **28**, **29**, **30** und **31** entnehme man dem Experimentellen Teil.

2.4. Synthese 5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane. (**s-8**, **a-8**, **s-9**, **a-9**, **s-10**, **a-10**, **s-11**, **a-11**)

Die "gekreuzte" [2+2] -Photocyclisierung ist seit langem Gegenstand intensivster Forschung³¹⁾. Identische Produktbildung, ausgehend von verschiedenen Isomeren von an C-1 und C-6 bisubstituierten 1,5-Hexadienen, galt als Hinweis für die Existenz einer gemeinsamen Zwischenstufe, die in Form eines Diradikals diskutiert wurde^{31a/e)}. Der Cyclisierung vorgelagert ist eine schnell verlaufende geometrische Isomerisierung der acyclischen Edukte^{31a/e)}. Unterschiede in den Produktausbeuten zwischen sensibilisierter und direkter Photoreaktion wurden verschiedenen Multiplizitäten der intermediär gebildeten Diradikale zugeschrieben^{31d)}. Direkte Bestrahlung führte übereinstimmend zu komplexeren Produktgemischen als die sensibilisierte Bestrahlung^{31a, 15)}.

Da das Ziel der photochemischen Umsetzung der Triene **28**, **29**, **30** und **31** hier die Darstellung C-5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane **21** war, wurden in der vorliegenden Arbeit vorwiegend sensibilisierte Bestrahlungen durchgeführt. Als Sensibilisator wurde Aceton eingesetzt, das gleichzeitig auch als Lösungsmittel diente. Die Triplett-Energie des Acetons von $E_T = 79\text{--}82 \text{ kcal/mol}$ ($330\text{--}343 \text{ kJ/mol}$)⁷²⁾ sollte in der Lage sein, die Butadieneinheit (1,3 Butadien: $E_T = 59.7 \text{ kcal/mol}$ (249 kJ/mol)⁷³⁾) anzuregen. Während **27a** noch mit Acetophenon ($E_T = 73.6 \text{ kcal/mol}$ (308 kJ/mol)⁷³⁾) als Sensibilisator photolysiert wurde^{31a)}, nutzten wir die gute Löslichkeit der Triene in Aceton sowie die dann einfachere Produktaufarbeitung.



28	R = -C ₆ H ₅	10
31	= -SCH ₃	8
29	= -CH=CH ₂	11
22a	= -COCH ₃	22b

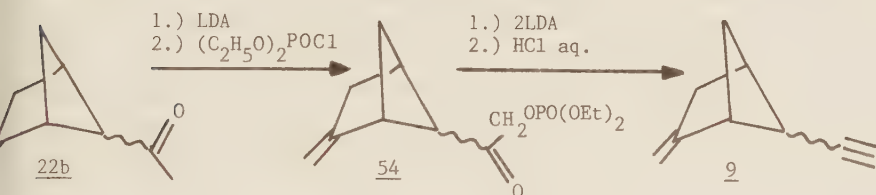
Tab.3 : Sensibilisierte Bestrahlung 1-substituierter 4-Methylen-1,5-hexadiene 13 in Aceton.

R	Edukt	trans:cis	Produkt	syn:anti
-COCH ₃	t-22a	100 : 0	22b	75 : 25
-C ₆ H ₅	t-28	100 : 0	10	71 : 29
-C ₂ H ₃	29	41 : 51	11	93 : 7
-S-CH ₃	31	58 : 42	8	90 : 10

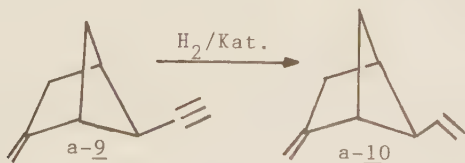
Die Triene wurden in unterschiedlichen Konzentrationen durch einen Quarzschacht bestrahlt (**t-28** : 1%ig; **29** : 0.1-1%ig; **31** : 0.2-0.5%ig; **t-22a** : 0.3%ig). Die Abnahme des Startmaterials wurde gaschromatographisch überwacht. Pro Photolyse wurden nach definierten Zeitabständen Proben gezogen bis die Umsetzung der jeweiligen Edukte vollständig war, und die Produkte aufgearbeitet werden konnten (für **29** und **31**). Aus den Tabellen (siehe Exp. Teil) ist ersichtlich, daß beide Bicyclen, s und a, zu jedem Zeitpunkt in einem jeweils konstanten Verhältnis (entsprechend dem Produktverhältnis am Ende der Photoreaktion) aus ihren offenkettigen Vorläufern gebildet werden. Tabelle 3 gibt das syn-anti-Verhältnis der entstandenen bicyclischen Hexane wieder. Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß **a-11** mit einem so ungünstigen Anteil gebildet wird, daß sich die Synthese dieses Bicyclus auf diesem Weg nicht lohnen würde, zumal auch die Retentionszeiten beider Epimerer auf verschiedenen PGC-Säulen sehr ähnlich sind und immer t_R (**s-11**) < t_R (**a-11**) ist. Hier wurde versucht, durch Variation des Lösungsmittels, sowie durch Übergang zur direkten Bestrahlung eine Änderung des Produktverhältnisses herbeizuführen. Der einzig erzielte Effekt bestand in einer sehr viel langsamer verlaufenden Cycloaddition bei direkter Bestrahlung und gleichzeitig drastisch

geringeren Ausbeuten, hervorgerufen durch verstärkte Polymerisation der Produkte. Anzeichen einer vorgelagerten geometrischen Isomerisierung wurden nicht beobachtet. Nach Aufarbeitung wurden die Substanzgemische durch PGC in ihre reinen Epimere aufgetrennt.

9 und **11** wurden durch weitere Umsetzungen von **22b** erhalten.



Da die Herstellung größerer Mengen an **22b** durch die nun erreichte leichte Zugänglichkeit von **45** keine größeren Probleme verursachte, wandten wir die Methode von Negishi⁷⁴⁾ zur Umwandlung eines Methylketons in ein endständiges Alkin an **22b** zur Darstellung von **9** an. Bei $-78^\circ C$ wurde zu LDA (hergestellt aus Diisopropylamin mit $n-BuLi$) das Methylketon **22b** langsam zugegeben. Das generierte Enolat anion wurde nun mit Diethylchlorophosphat zum entsprechenden Ester **54** umgesetzt. Reaktion von **54** mit zwei Äquivalenten LDA und anschließender Hydrolyse lieferte **9** in quantitativer Umsetzung. Die geometrischen Isomere von **9** wurden durch PGC rein erhalten.



Aus den vielen Möglichkeiten zur Umwandlung einer Dreifachbindung in eine Doppelbindung⁷⁵⁾ wählten wir die katalytische Hydrierung⁷⁶⁾ der PGC getrennten Isomere **s-** und **a-9** zu den entsprechenden Verbindungen **s-** und **a-11**. Wie den Tabellen im Exp. Teil zu entnehmen ist, erwies es sich als zweckmäßig, einen Katalysator mit möglichst geringer Pd-Belegung zu benutzen, da dieser in besser dosierbarer Menge eingesetzt werden konnte. Hydrierungen wurden mit Katalysatorkonzentrationen von 10%, 5%, 1% und 0.5% Pd/C

durchgeführt. Es gelang eine selektive Hydrierung der Dreifach- zur Doppelbindung bis zu ca. 90%. **a-9** ließ sich selektiver hydrieren als das syn-Isomer **s-9**, sodaß bei den entsprechenden Hydrierungen von **a-9** keine Nebenprodukte auftraten.

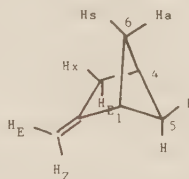
Die molekularen Zusammensetzungen der erstmalig dargestellten und hoch isomerenrein isolierten Verbindungen 5 syn- und anti-Methylthio-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (**s-8**, **a-8**), 5 syn- und anti-Phenyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (**s-10**, **a-10**), 5 syn- und anti-Ethynyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (**s-9**, **a-9**), sowie 5 syn- und anti-Vinyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (**s-11**, **a-11**) werden durch ihre Massenspektren und korrekten CH-Analysen belegt.

2.5 Spektroskopische Eigenschaften der C-5-substituierten 2-Methylen-bicyclo[2.1.1] hexane.

Die IR-Spektren der Bicyclen weisen jeweils die für eine exocyclische Doppelbindung sowie die für die jeweiligen funktionellen Gruppen erwarteten Banden auf.

Die eindeutige Strukturzuordnung insbesondere hinsichtlich der syn- anti-Anordnung der Substituenten R geht zweifelsfrei aus ihren ¹H-NMR-Spektren hervor. Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **8**, **9**, **10** und **11** sind auf den folgenden Seiten abgebildet.

- 8** R=-SCH₃
9 R=-C≡CH
10 R=-C₆H₅
11 R=-CH=CH₂



Tab. 4 : Chemische Verschiebungen (δ /ppm) von Protonen aus ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃) von C-5-substituierten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexanen

Verbg.	=CH ₂		1-H	4-H	5-H
s-8	4.84	5.04	2.98 (dt)	2.61 (dm)	6.51
a-8	4.70	5.00	2.86 (dd)	2.49 (dm)	
s-9	4.87	5.09	3.04 (dt)	2.66 (dm)	6.39
a-9	4.69	5.01	2.99 (dd)	2.64 (dm)	6.40
*s-10	4.64	5.05	3.30 (dt)	2.90 (dm)	6.38
a-10	4.75	5.08	3.16 (dd)	2.82 (ddq)	6.40
s-11	4.78	5.03	2.91 (dt)	komplex	
a-11	4.67	4.96	2.81 (dd)	2.42 (dd)	verdeckt

Verbg.	3x-H	3n-H	6s-H	6a-H
s-8	2.10 (dquin)	2.37 (dhex)	1.28 (d)	1.65(dq)
a-8	2.35 (d"q")	2.26 (dm)	1.30 (t)	2.77(dq)
s-9	2.17 (dquin)	2.46 (dhex)	1.07 (d)	1.71(dq)
a-9	komplex		1.26 (t)	2.10(d)
*s-10	1.87 (dm)	2.08 (dquin)	1.22 (d)	1.81(dq)
a-10	2.42 (dq)	2.46 (dquin)	1.29 (t)	2.25(dq)
s-11	2.10 (dquin)	2.19 (dhex)	1.07 (d)	1.65(dq)
a-11	komplex		1.21 (t)	2.45(dd)

*(250 MHz, CD₂Cl₂)

Erwartungsgemäß weisen alle Verbindungen im Bereich von $\delta=5\text{ppm}$ zwei breite Singulettts auf, die den Protonen der exocyclischen Methylengruppe zugeordnet sind. Der Tabelle ist zu entnehmen, daß im Falle der anti-Epimeren die Signallagen der 1-H, und 4-H Protonen jeweils zu höherem Feld, die Lage der 6 s-H und 6 a-H Protonen jeweils zu tieferem Feld verschoben sind. Bemerkenswert sind insbesondere die großen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen den syn- und anti-Epimeren beim 6 a-H. Diese Signalverschiebung läßt sich mit der größeren räumlichen Nähe zwischen 6 a-H und dem jeweiligen Rest R und somit größerer Van-der-Waals-Wechselwirkung erklären. Dieses Phänomen trat bisher bei allen in dieser Reihe synthetisierten Bicyclen auf¹⁴⁻¹⁶). Handelt es sich bei R um einen Heterosubstituenten wie z.B.: R = OCH₃¹⁶), OCOCH₃¹⁴), N(CH₃)₂¹⁵), SCH₃ so sind Unterschiede in den chemischen Verschiebungen von > 1ppm zu verzeichnen. Bei den linearen oder flachen organischen Substituenten wie Ethinyl und Phenyl beobachtet man aufgrund des Anisotropieeffektes der π -Systeme eine Hochfeldverschiebung von 6a-H, sodaß in diesen Fällen die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen syn- und anti-Isomer < 0.5ppm betragen. Gruppen, die ihren sterischen Anspruch durch das Einnehmen günstiger Konformationen minimieren können, wie z.B.: R = COCH₃¹⁶), C₂H₅, weisen Unterschiede für 6a-H von 0.5 und 1ppm zwischen dem syn- und anti-Epimer auf.

Die stereochemische Differenzierung zwischen syn- und anti-Isomer erfolgte anhand der für Bicyclo [2.1.1] hexansysteme charakteristischen "long-range"-Kopplung zwischen den Protonen 6s-H und 5s-H, die nur bei einer W-Anordnung und damit bei den anti-Verbindungen auftreten sollte⁷⁷). In **s-1** sollte 6s-H daher nur eine geminale

Abb.1: ^1H -NMR-Spektren von 5 syn- und anti-Methylthio-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-8, a-8)

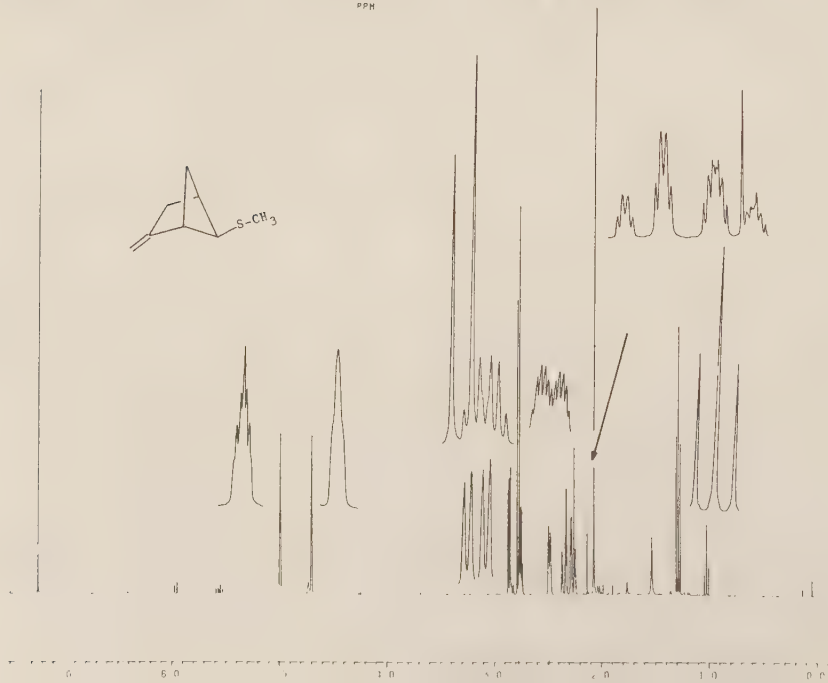
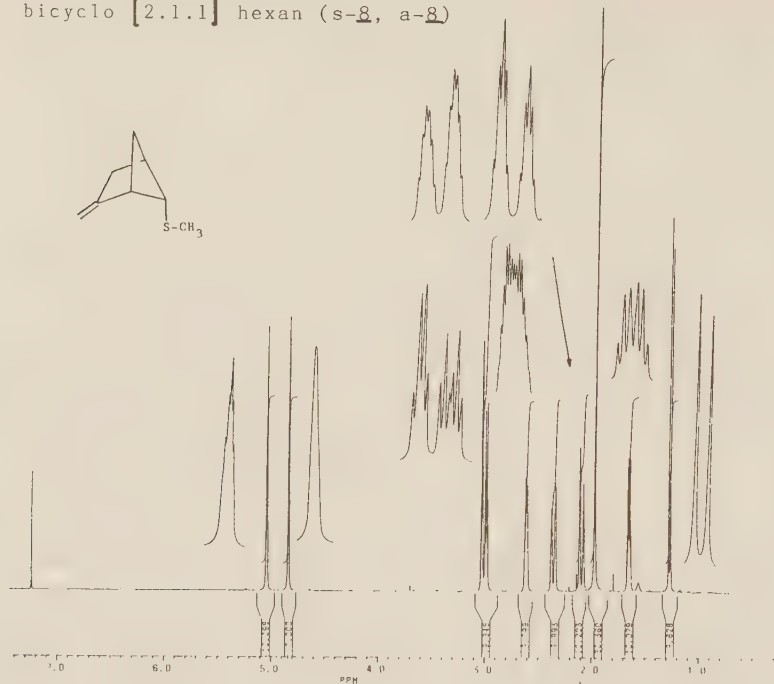


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von 5 syn- und anti-Ethynyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-9, a-9)

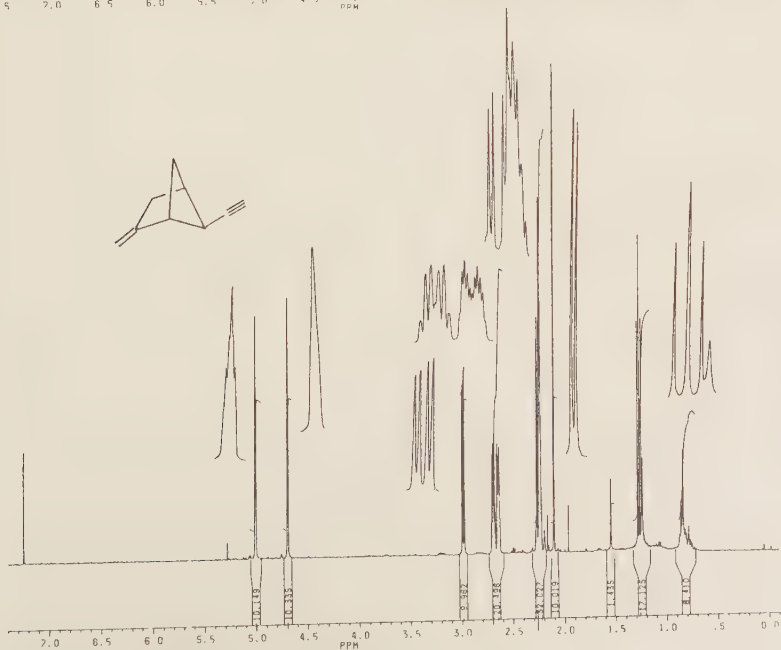
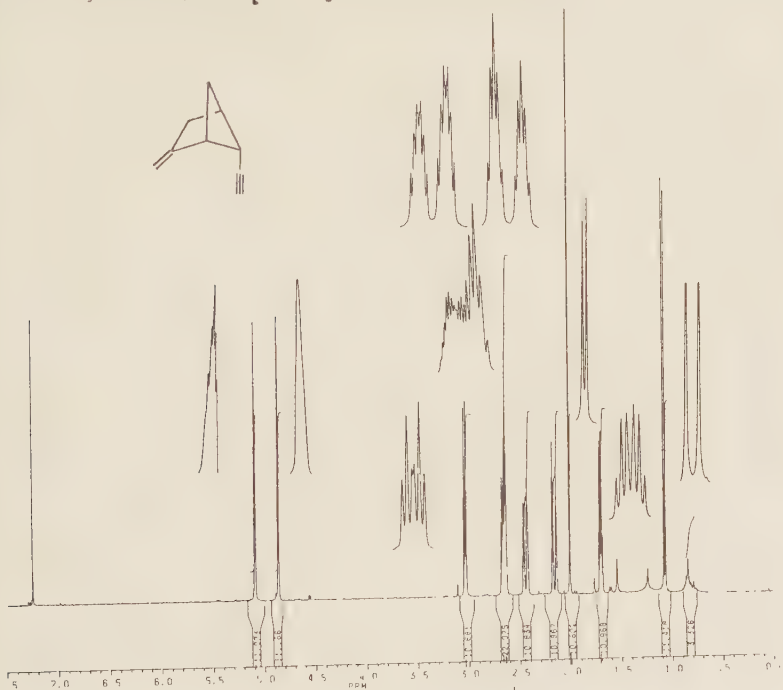
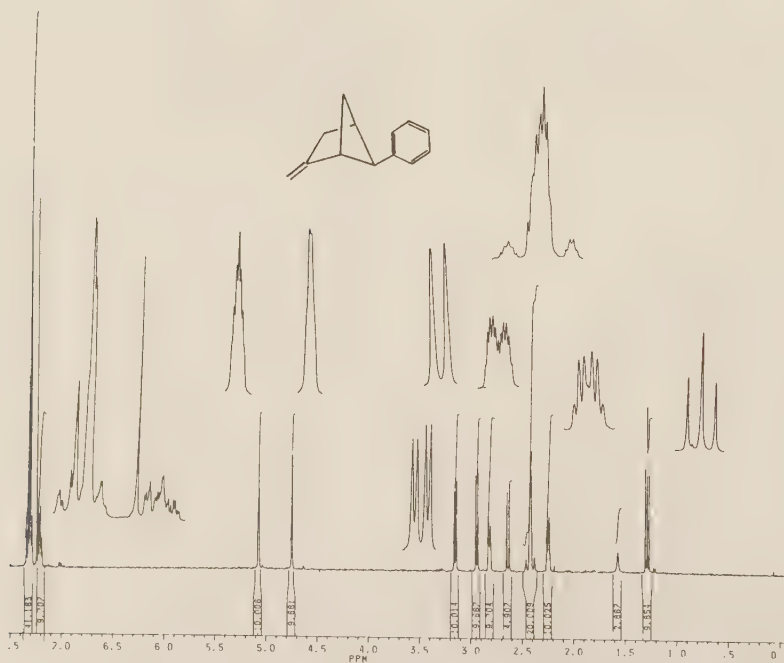
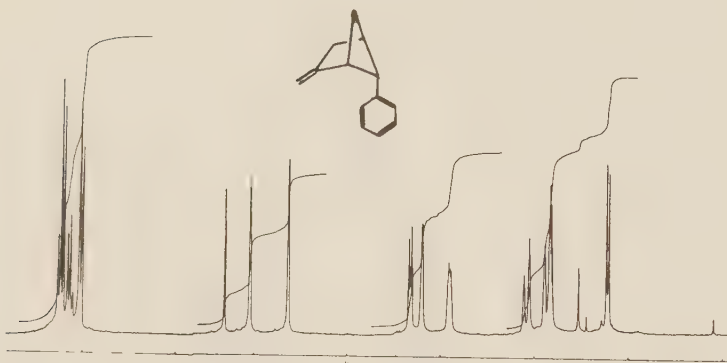
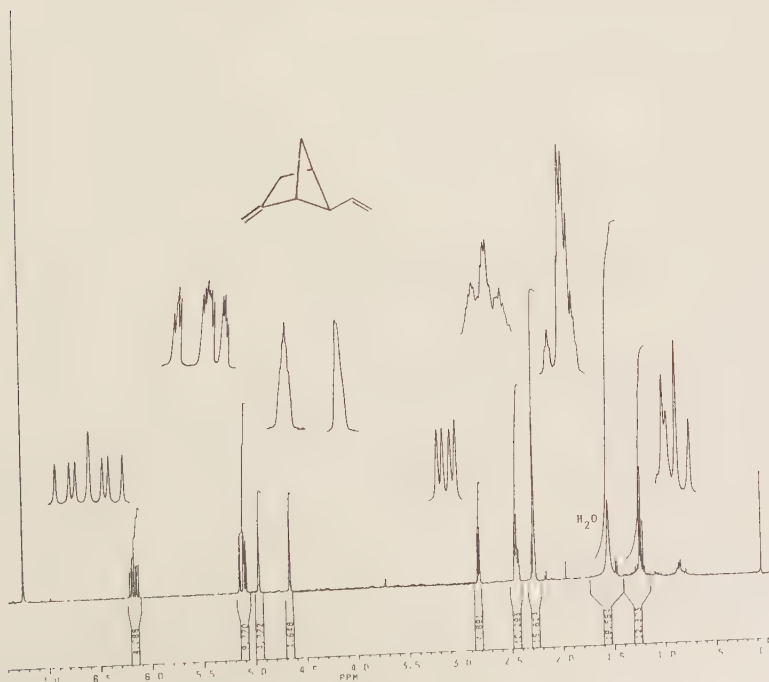
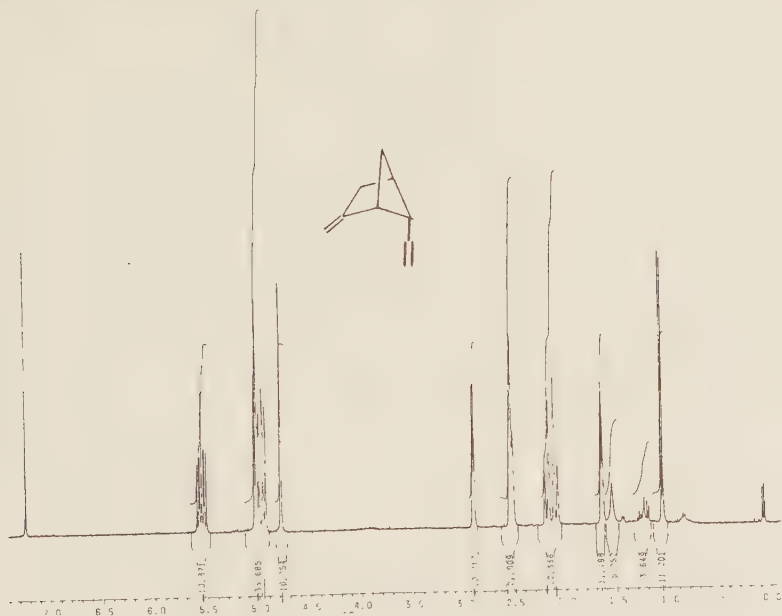


Abb.3: ^1H -NMR-Spektren (250 MHz, 400 MHz) von 5 syn- und anti-Phenyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-10, a-10)



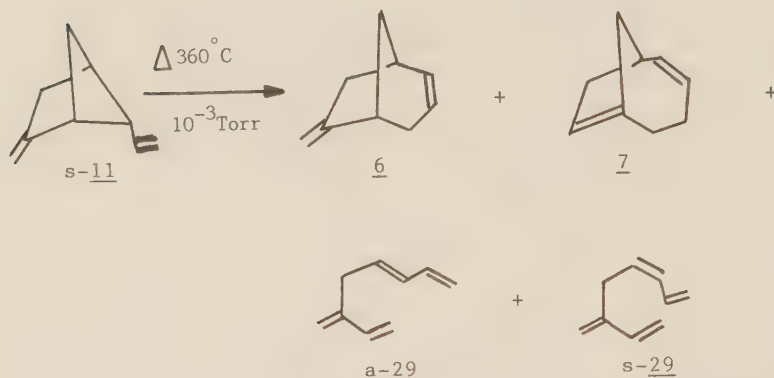
bb.4: ^1H -NMR- Spektren (400 MHz) von 5 syn- und anti-Vinyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-11, a-11)



Kopplung mit 6a-H zeigen. Tabelle 4 zeigt, daß ein Isomer in der Tat jeweils nur ein Dublett aufweist und somit die syn-Konfiguration an C-5 besitzen muß. Für das andere Isomer ist im Hochfeldbereich für dieses Proton ein Triplet im Einklang mit der Erwartung für die anti-Struktur erkennbar.

Die Zuordnung der Signallagen weiterer Protonen der Verbindungen 8, 9, 10 und 11 sind im experimentellen Teil angeführt. Getroffene Zuordnungen wurden durch COSY-Experimente untermauert. Bestätigt wurden die getroffenen Zuordnungen zusätzlich durch die Thermolyseergebnisse, die erwartungsgemäß eine thermodynamische Stabilisierung des jeweiligen syn- gegenüber dem anti-Isomer ergaben.

2.6. 6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (6) und
Bicyclo[4.2.1]nona-2,6-dien (7)



Bei der Thermolyse von **11** wurde neben der erwarteten syn-anti-Epimerisierung des Startmaterials die Bildung zweier weiterer Hauptprodukte beobachtet. Das bicyclische Olefin **6** wurde sowohl durch präparative Thermolyse von **s-11** im Strömungssystem bei 360°C , wie auch durch unabhängige Synthese (vgl.Kap.2.7.) erhalten. Das *Bredt*-Olefin **7** wurde durch präparative Thermolyse von **s-11** im Strömungssystem generiert und aus dem Pyrolyseproduktgemisch durch PGC abgetrennt. Das Kohlenwasserstoffgerüst von **7** wurde durch unabhängige Synthese hergestellt (vgl.Kap.2.8.) und durch Vergleich auf analytischen Säulen unterschiedlicher Polarität mit dem hydrierten *Bredt*-Olefin **7** sichergestellt.

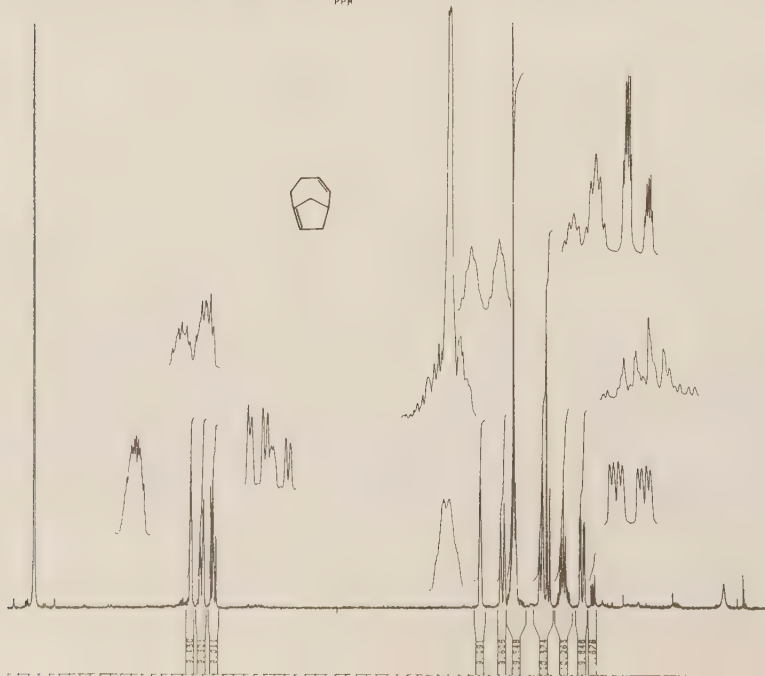
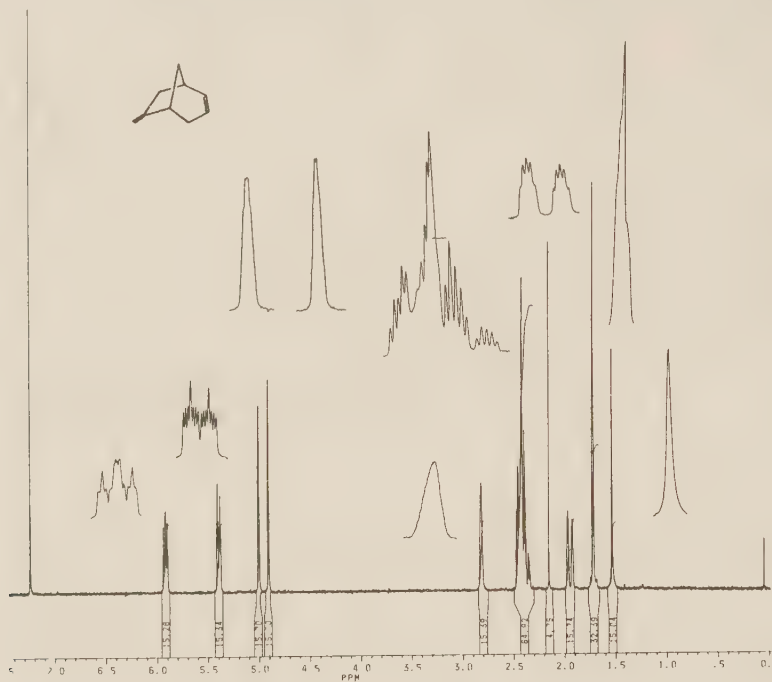
Pyrolyse von **s-11** lieferte die offenkettigen Tetraene **29** in unter-

geordnetem Maße (zusammen ca.5%). Das Verhältnis der Pyrolyseprodukte **6** zu **7** war bei allen Pyrolysen konstant und betrug $(85:15) \pm 0.5\%$. **6** wurde durch PGC in einer Reinheit von quasi 100% isoliert, während **7** eine Reinheit von 99% aufwies. Aus den Massenspektren wird ihr isomerer Charakter belegt. Die Strukturzuordnung beider Verbindungen geht zweifelsfrei aus ihren ^1H -NMR-Spektren hervor.

Die Protonen der exocyclischen Methylengruppe von **6** weisen zwei breite Singulets bei $\delta=4.90$ und 4.99ppm auf. Das 3-H Proton erscheint bei $\delta=5.41\text{ppm}$ und zeigt durch Kopplung mit 2-H, 4-exo und -endo-H sowie 1-H eine deutliche dddd-Aufspaltung. 2-H besitzt nicht so viele Kopplungspartner und ergibt bei $\delta=5.92\text{ppm}$ ein fein aufgespaltenes (Allylkopplung mit 4-H₂) dd. Abweichungen in den chemischen Verschiebungen von den Literaturwerten^{7,8)} sind für **6** minimal. Unterstützt wird die Strukturzuordnung von **6** durch das ^{13}C -NMR- und das IR-Spektrum.

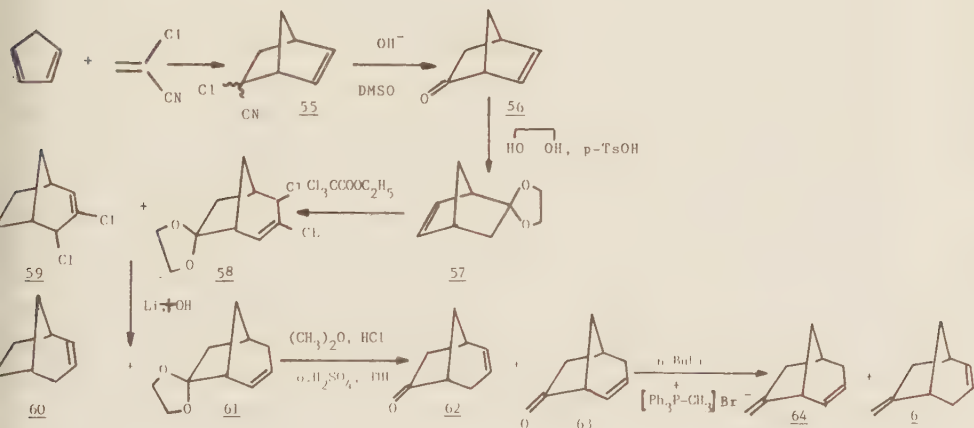
Während die Integration des ^1H -NMR-Spektrums von **6** ein Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen von 1:2 ergab, änderte sich dieses Verhältnis bei dem Isomer **7** zu 1:3. Das ^1H -NMR-Spektrum von **7** zeigt deutlich nur 3 Signale olefinischer Protonen, was nur mit einem bicyclischen Brückenkopfolefin in Einklang steht. COSY- und Entkopplungsexperimente (siehe Exp.Teil) sichern die getroffenen Zuordnungen ab. Das olefinische 7-H Proton kommt bei 5.62ppm bei tiefstem Feld zur Resonanz mit einem komplexen Aufspaltungsmuster. Kopplungspartner ist u.a. 8n-H, das selbst bei höchstem Feld ($\delta=1.79\text{ppm}$) erscheint und sowohl mit dem geminalen exo-H, als auch mit 9s-H (W-Kopplung) zum ddd aufspaltet. Die beiden anderen olefinischen Protonen weisen ein ddd (3-H) bei $\delta=5.39\text{ppm}$ und ein dm (2-H) bei $\delta=5.50\text{ppm}$ auf. Die Zuordnung der aliphatischen Protonen ist ebenfalls zweifelsfrei. So bilden 9s- und 9a-H ein enges AB-System bei 2.12ppm (9s-H, ddt) und 2.18ppm (9a-H, dquin). 8x-H erscheint tieffeldverschoben bei 2.56ppm (dm). Das ^{13}C -NMR-Spektrum untermauert die zugeordnete Struktur, insbesondere auch durch die Beobachtung einer Resonanz für ein quaternäres olefinisches C-Atom bei $\delta=153.05\text{ppm}$ neben drei Signalen für Alkenkohlenstoffatome, die jeweils mit einem Wasserstoffatom verbunden sind.

Abb.5: ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von 6-Methylenbicyclo [3.2.1] octo-2-en (6) und Bicyclo [4.2.1] nona-2,6-dien (7)



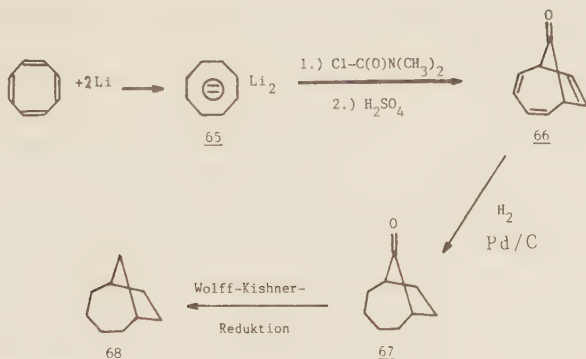
2.7. 6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (6)

Schema 5:



Zur unabhängigen Darstellung von **6** wählten wir eine Variante der Synthese von *Monti* und *Yuan*⁷⁹⁾. Alkalische Hydrolyse⁸⁰⁾ des 5-Chlor-5-cyanobicyclo[2.2.1]hept-2-en (**55**), synthetisiert aus Cyclopentadien und 2-Chloracrylnitril, lieferte Dehydronorcampher (**56**). Schutz der Carbonylgruppe von **56** wurde durch säurekatalysierte Umwandlung zum Ethylenketal **57** in 79% Ausbeute erreicht. Dichlorcarben Addition an **57**, gefolgt von Ringerweiterung der instabilen Dichlorcyclopropanaddukte während der Destillation, ergab die isomeren Dichloride **58** und **59** in einer Ausbeute von 71%. Durch Umsetzung von **57** nach *Dehmlow* unter Phasentransfer-Bedingungen mit dem System $\text{CHCl}_3 | \text{NaOH}_{\text{aq.}} | \text{TEBA}$ ⁸¹⁾ erreichte man eine sehr viel schlechtere Ausbeute als mit Ethyltrichloracetat | Natriummethanolat, sodaß die erste Alternative nicht weiter angewendet wurde. Abweichend von *Monti* und *Yuan*⁷⁹⁾, die **60** und **61** durch sukzessive Reduktion der Chloratome von **58** und **59** durch Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid in THF und nachfolgende Reaktion der Monochlorverbindungen mit Lithium in flüssigem Ammoniak erreichten, setzten wir **58** und **59** in Analogie zu einer Vorschrift von *Bruck*⁸²⁾ mit Lithium in tert-Butanol um und erhielten die isomeren Olefinacetale **60** und **61** in 57% Ausbeute. Deketalisierung von **60** und **61** wurde

sowohl mit 3%iger Schwefelsäure in THF wie auch mit 10%iger Salzsäure in Aceton zu Bicyclo[3.2.1] oct-2-(und -3-)en-6-on, **62** und **63**, erreicht. Der Fortschritt der Deketalisierung wurde durch AGC verfolgt. Die Olefinacetale **60** und **61** deketalisieren vollständig zu den entsprechenden Ketonen **62** und **63**, wobei ihr Verhältnis 1:1.8 betrug und damit in etwa dem Verhältnis der Ausgangsverbindungen zueinander entsprach. Die Ketone **62** und **63** wurden PGC getrennt. Ihre spektroskopischen Daten untermauern die ihnen zugeordnete Struktur. Wie in der Literatur hervorgehoben, sind beide ¹H-NMR-Spektren voneinander völlig verschieden^{86, 89}). Während das, aus vielfältigen mechanistischen, thermischen und photochemischen Studien bekannte, oft unterschiedlich hergestellte Bicyclo[3.2.1] oct-3-en-6-on (**63**)⁸⁸) für seine olefinischen Protonen 3-H und 4-H ein sehr enges AB-System bei $\delta=5.69\text{ppm}$ und $\delta=5.74\text{ppm}$ aufweist, zeigt Bicyclo[3.2.1] oct-2-en-6-on (**62**) für seine olefinischen Protonen 2-H und 3-H zwei weiter voneinander entfernte Signalgruppen bei $\delta=5.46\text{ppm}$ (3-H, dm) und $\delta=6.04\text{ppm}$ (2-H, dd)⁸⁶). 6-Methylenbicyclo[3.2.1] oct-2-(und-3-)en (**6**) und (**64**) wurden durch Wittig-Reaktion der Ketone **62** und **63** in 63% Ausbeute erhalten. Laut AGC verlief die Umsetzung nahezu quantitativ. Das Produktgemisch wurde PGC getrennt, sodaß beide Isomere in einer analytischen Reinheit von > 99% erhalten wurden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **6** erwies sich als identisch mit dem von **6** aus der Pyrolyse von **8-11**. Beide Verbindungen zeigten identische AGC-Retentionszeiten. 6-Methylenbicyclo[3.2.1] oct-3-en (**64**) konnte auf Grund seiner spektroskopischen Daten ebenfalls zweifelsfrei zugeordnet werden. Die olefinischen Protonen von **6** und **64** stehen im gleichen Zusammenhang zueinander wie die der entsprechenden Keton-Vorläufer **62** und **63**. Unter den Produkten der Thermolyse von **11** wurde **64** nicht beobachtet.

2.8 Bicyclo [4.2.1] nonan (68)Schema 6:

Das bicyclische Keton **66** mit [4.2.1]-Gerüst wurde in 48.5% Ausbeute aus Dilithiumcyclooctatetraenid (**65**) und Dimethylcarbamoylchlorid in Ether und nachfolgende Hydrolyse mit Schwefelsäure dargestellt⁶³⁾. Intermediär gebildetes 8-(N,N-dimethylcarbamoyl)Cyclooctatrienylanion (**69**) cyclisiert durch Angriff auf die Amidcarbonylgruppe zum Halbamin-Salz **70**, welches durch saure Hydrolyse zu Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien-9-on (**66**) weiterreagiert⁶⁴⁾. Die spektroskopischen Daten von **66** entsprechen den Literaturwerten⁶³⁾. **66** wurde in Ethanol über Pd/C (5%) katalytisch zu Bicyclo[4.2.1]nonan-9-on (**67**) in 79% Ausbeute hydriert. Der ölige Feststoff mußte aus Pentan umkristallisiert werden. Physikalische und spektroskopische Daten sind mit den Literaturwerten identisch⁶³⁾ und lassen keine Zweifel an der durchgeführten Strukturzuweisung. Analog einer Synthesefolge von Keese⁶⁵⁾ wurde **67** nach Wolff-Kishner quantitativ zu Bicyclo[4.2.1]nonan (**68**) reduziert. Es konnte ein weißes Pulver erhalten werden, das in Lösung AGC untersucht wurde und eine Reinheit von nahezu 100% aufwies.

Das Bredt-Olefin **7** wurde katalytisch hydriert. Nach 10 min wurde die Hydrierung unterbrochen und das Gemisch gaschromatographisch untersucht. Der ungesättigte Bicyclus **7** verschwand allmählich und bei der Retentionszeit des durch Wolff-Kishner-Reduktion hergestellten gesättigten Bicyclus **68** erschien ein neuer Peak.

Nach 15 min war die Hydrierung vollständig. Um das [4.2.1]-Gerüst zu beweisen, wurden Proben des hydrierten Olefins aus der Thermolyse und Proben des durch Wolff-Kishner-Reduktion erhaltenen Alkans **68** auf analytischen Säulen unterschiedlicher Polarität untersucht. Die Retentionszeiten beider Produkte erwiesen sich in allen Fällen als identisch.

3. Thermolyse 5 syn- und anti-substituierter 2-Methylenbicyclo- [2.1.1] hexane

3.1. Allgemeines

Alle in dieser Arbeit synthetisierten, in 5-Position substituierten 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane **8**, **9**, **10** und **11** wurden in der Gasphase bei ca. 0.5 mbar im Temperaturbereich von 82-165°C thermolysiert. Eine syn-anti-Epimerisierung, **s-1** $\rightleftharpoons$ **a-1**, erwies sich in allen Fällen als Hauptreaktion, die über ein Temperaturintervall von jeweils $40 \pm 2^\circ\text{C}$, ausgehend von beiden Isomeren, kinetisch untersucht und darüber hinaus bis zur Gleichgewichtseinstellung verfolgt wurde. Der kinetischen Auswertung wurden pro Verbindung dabei Meßresultate bei jeweils 6-7 verschiedenen Temperaturen zugrunde gelegt.

Produktzuordnungen und quantitative Auswertung erfolgte durch Kapillargaschromatographie. Zur Kontrolle der Massenbilanz war allen Thermolysen ein geeigneter innerer Standard beigelegt, der in dem jeweiligen Temperaturbereich thermisch stabil war. Aus dem Quotienten der Summe aller analytisch erfaßten Thermolyseprodukte und -produkte und dem Standard ergab sich im Rahmen der jeweiligen analytischen Genauigkeit auch nach langen Thermolysezeiten, die oft für die Gleichgewichtseinstellung erforderlich waren, kein Hinweis auf nennenswerte Substanzverluste.

Neben der dominierenden syn $\rightleftharpoons$ anti-Epimerisierung beobachtete man im Falle der Verbindungen **8** und **9** nach langen Thermolysezeiten, die zur Gleichgewichtseinstellung bei jeder Temperatur durchgeführt wurden, eine sehr untergeordnete Bildung nicht epimerer Produkte. Bei den unter diesen Bedingungen gebildeten Produkten handelte es sich in erster Linie um die offenkettigen Olefine **31** und **30**, die durch Retentionszeitenvergleich mit authentischen Proben zugeordnet wurden. Dienten die acyclischen Triene nicht als Vorläufer der Bicyclen, wurden sie durch präparative Thermolyse oder durch unabhängig durchgeführte Synthese zugänglich gemacht. Im Falle von **8** bildeten sich noch zwei bisher nicht aufgeklärte Verbindungen, die ebenso wie **c-31** und **t-31** bei Gleichgewichtseinstellungen nach 56-173 h zu jeweils ca. 1% auftraten. Interessant ist

die Tatsache, daß sich das cis-Olefin in allen Fällen eher und häufiger bildete als sein trans-Isomer. Für 10 wurde im gemessenen Temperaturintervall, auch bei langen Thermolysezeiten, keine Bildung irgendwelcher Nebenprodukte registriert.

Die Druckabhängigkeit der syn $\rightleftharpoons$ anti-Gleichgewichtseinstellung wurde für a-9 bei niedrigem (0.05 mbar) und höherem (4.0 mbar) Druck durch weitere Thermolysen untersucht.

So konnte sichergestellt werden, daß die Epimerisierung in dem von uns benutzten Druckbereich druckunabhängig verlief.

Für die Methylthio- (8), Ethinyl- (9) und Phenylverbindung (10) wurden die Geschwindigkeitskonstanten der syn $\rightleftharpoons$ anti-Isomerisierung nach dem kinetischen Ansatz einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung berechnet (siehe Kap.6.2.11).

Da erst zur Gleichgewichtseinstellung und nicht im Zeitraum der kinetischen Messung in sehr untergeordnetem Maße im Falle von 8 und 9 Nebenprodukte auftraten, ist diese Vorgehensweise gerechtfertigt. Die Lage der jeweiligen syn $\rightleftharpoons$ anti-Gleichgewichte wurde experimentell bestimmt.

Für die Vinyl-substituierte Verbindung 11 konnte die kinetische Auswertung nicht in analoger Weise vollzogen werden, da bei Thermolyse von 11 die Bildung zweier weiterer Hauptprodukte 6 und 7, beobachtet wurde. 6-Methylenbicyclo[3.2.1] oct-2-en (6) wurde sowohl nach präparativer Thermolyse als auch durch unabhängig durchgeführte Synthese aufgeklärt. Das Bredt-Olefin Bicyclo[4.2.1] nona-2,6-dien (7) konnte nach präparativer Thermolyse von s-11 isoliert, durch seine spektroskopischen und analytischen Daten, sowie durch Vergleich seines durch Hydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoff-Grundgerüsts mit dem unabhängig synthetisierten Kohlenwasserstoff (68) identifiziert werden. Aufgrund der konkurrierenden Bildung dieser zusätzlichen Produkte bei den Thermolysen von 11 folgen diese einem sehr viel komplexeren kinetischen Schema (s. Kap.3.5 und 4).

Detaillierte Angaben über die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten sowie den zeitlichen Konzentrationsverlauf der einzelnen Thermolyseprodukte befinden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten resultierten über eine Regressionsrechnung nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" nach der Beziehung

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

die Arrheniusparameter E_a und A .

Nach der "Theorie des Übergangszustandes" wurden die zugehörigen Größen

$$\Delta H^\ddagger_{T_m} = E_a - RT_m$$

$$\Delta S^\ddagger_{T_m} = R \ln (A h/e K_B T_m)$$

$$\text{und } \Delta G^\ddagger_{T_m} = \Delta H^\ddagger_{T_m} - T_m \Delta S^\ddagger_{T_m}$$

ermittelt. Angegebene Fehler sind Standardabweichungen.

Die Enthalpie- und Entropiedifferenzen zwischen den jeweiligen syn-anti-Isomeren, die in etwa den Grundzustandsdifferenzen entsprechen sollten, wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K durch eine Ausgleichsrechnung über die Beziehung

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R = -\Delta G/RT$$

ermittelt. Voraussetzung für die Annahme dieser Beziehung ist das Postulat des idealen Verhaltens der beiden gasförmigen Isomere und der Temperaturunabhängigkeit von ΔH und ΔS im jeweiligen Meßbereich. Durch die Wahl des kinetischen Ansatzes bedingt, sollten die Größen identisch sein mit den Differenzen

$$\Delta \Delta H^\ddagger (-\Delta \Delta E_a) = \Delta H^\ddagger_{T_m}(a \rightarrow s) - \Delta H^\ddagger_{T_m}(s \rightarrow a),$$

sowie $\Delta \Delta S^\ddagger$ und $\Delta \Delta G^\ddagger$

Die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien und die abgeleiteten Reaktionsenergien für die syn-anti-Epimerisierung finden sich in den Kapiteln 3.2, 3.3. und 3.4.

3.2. Thermolyse von 5 syn- und anti-Methylthio-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-8 und a-8)

Das thermische Verhalten der methylthiosubstituierten Verbindungen 8 wurde über ein Temperaturintervall von $>40^\circ\text{C}$ verfolgt. Sowohl s-8 als auch a-8 wurden bei 7 unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 122.7°C bis 164.1°C untersucht. Erwartungsgemäß erwies

sich die $\text{syn} \rightleftharpoons$ anti-Epimerisierung als die Hauptreaktion. Bei Langzeitthermolysen zur Bestimmung der Gleichgewichtslage, die bei jeder Temperatur durchgeführt wurden, erschienen neben den offenkettigen Trienen **c-31** und **t-31**, zwei bisher nicht aufgeklärte Verbindungen, deren prozentualer Anteil dann etwa 1-2% ausmachte. Die Bildung der cis-Verbindung **c-31** war erfahrungsgemäß gegenüber dem trans-Isomer **t-31** wiederum bevorzugt¹⁶⁾ (14:1). Aus Vorversuchen bei 164°C ergab sich eine thermische Gleichgewichtslage von 87:13 zugunsten des syn-Isomers **s-8**.

Da im Zeitraum der kinetischen Messung keine Nebenprodukte auftraten, konnte die kinetische Auswertung der Thermolyse auf die zwei Substanzen **s-8** und **a-8** beschränkt werden.

Für die unter Annahme einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgleichungen ermittelt:

$$\lg((k_a + k_s)_s / s^{-1}) = (12.81 \pm 0.43) - (32.33 \pm 0.82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99839$$

$$\lg(k_{as} / s^{-1}) = (12.64 \pm 0.43) - (32.11 \pm 0.82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99836$$

$$\lg(k_{ss} / s^{-1}) = (12.76 \pm 0.43) - (33.99 \pm 0.82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99855$$

$$\lg((k_a + k_s)_a / s^{-1}) = (13.43 \pm 0.13) - (33.53 \pm 0.24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99987$$

$$\lg(k_{aa} / s^{-1}) = (13.26 \pm 0.12) - (33.31 \pm 0.23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99988$$

$$\lg(k_{sa} / s^{-1}) = (13.38 \pm 0.17) - (35.21 \pm 0.33 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99979$$

$$\theta = RT \ln 10$$

Zum Formalismus siehe Kap.6.2.11

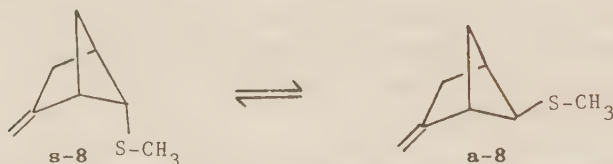
Die Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K ergab mit recht guter Korrelation ($R=0.989$) eine lineare Beziehung mit den Größen:

$$\Delta H_r = -(1.90 \pm 0.12) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_r = -(0.55 \pm 0.32) \text{ cal/K mol}$$

In Tabelle 5 befinden sich die aus den Arrheniusgleichungen ermittelten kinetischen und thermodynamischen Daten der Gasphasenthermolyse von **8**.

Tab.5: Aktivierungsparameter der Gasphasenthermolyse von **8**



Größe	k_{ss}	k_{as}	k_{sa}	k_{aa}
T_m (°C)	143.4 7 Werte	143.4 7 Werte	143.4 7 Werte	143.4 7 Werte
E_a kcal/mol kJ/mol	33.99 ± 0.82 142.2 ± 3.4	32.11 ± 0.82 134.3 ± 3.4	35.21 ± 0.33 147.3 ± 1.3	33.31 ± 0.23 139.3 ± 0.9
$\lg A/s^{-1}$ A	12.76 ± 0.43 $5.75 \cdot 10^{12}$	12.64 ± 0.43 $4.36 \cdot 10^{12}$	13.38 ± 0.17 $2.40 \cdot 10^{13}$	13.26 ± 0.12 $1.82 \cdot 10^{13}$
$\Delta H_{Tm}^\ddagger$ kcal/mol kJ/mol	33.17 ± 0.82 138.7 ± 3.4	31.28 ± 0.82 130.4 ± 3.4	34.38 ± 0.33 143.8 ± 1.3	32.48 ± 0.23 135.9 ± 0.9
$\Delta S_{Tm}^\ddagger$ cal/K mol J/K mol	-2.7 ± 2.7 -11.7 ± 11.2	-3.3 ± 3.3 -14.0 ± 11.2	0.0 ± 0.7 0.13 ± 3.2	-0.5 ± 0.5 -2.1 ± 2.2
$\Delta G_{Tm}^\ddagger$ kcal/mol kJ/mol	34.34 ± 1.39 143.6 ± 5.8	32.67 ± 1.60 136.7 ± 6.7	34.37 ± 0.44 143.8 ± 1.8	32.69 ± 0.31 136.7 ± 1.3

3.3 Thermolyse von 5 syn- und anti-Ethynyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (**s-9** und **a-9**)

Das thermische Verhalten der ethynylsubstituierten Verbindungen **9** wurde zwischen 96.9°C und 137.5°C bei sieben Temperaturen, sowohl von **s-9** als auch von **a-9** ausgehend, untersucht. Als dominierende Reaktion erwies sich die $\text{syn} \rightleftharpoons \text{anti}$ -Epimerisierung. Aus Vorversuchen bei 130°C ergab sich eine thermische Gleichgewichtslage von 80:20 zugunsten des syn-Isomers **s-9**. Zum vorzeitigen Erkennen möglicher Nebenproduktbildungen wurde **s-9** bei hohen Temperaturen (160.2°C, 205.3°C) in Vorversuchen in der Gasphase thermolysiert.

Bei 160.2°C trat nur das cis-Olefin (**c-30**) nach Erreichen des syn-anti-Gleichgewichts (nach 30 min) auf. Auch nach 4-stündiger Thermolyse (**c-30** Anteil: 4.3%) konnte das trans-Isomer nicht nachgewiesen werden. Die Bildung von **t-30** wurde erst bei 205.3°C beobachtet. Bei dieser Temperatur war das thermische Gleichgewicht schon nach der ersten Probennahme nach 7 min erreicht. Das Verhältnis von **c-30** zu **t-30** bei ihrer Bildung war konstant und betrug ca. 5:1 zugunsten der cis-Verbindung. Bei der Gasphasenthermolyse von **9** trat nur **c-30** erst ab 123.5°C zu ca. 1% in den Langzeitthermolyse zur Bestimmung der einzelnen Gleichgewichtslagen auf. Im Zeitraum der kinetischen Messungen war die Epimerisierung frei von Nebenprodukten.

Die offenkettigen Olefine **30** konnten durch Pyrolyse der Bicyclen **9** im Strömungssystem bei 460°C dargestellt werden. Druckvariationen zeigten keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der statischen Gasphase.

Genaue Angaben zu diesen Sachverhalten befinden sich im experimentellen Teil.

Für die individuellen Geschwindigkeitskonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgleichungen ermittelt:

$$\lg((k_a + k_s)/s^{-1}) = (13.61 \pm 0.15) - (31.69 \pm 0.27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99982$$

$$\lg(k_{aa}/s^{-1}) = (13.40 \pm 0.16) - (31.48 \pm 0.28 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99980$$

$$\lg(k_{ss}/s^{-1}) = (13.40 \pm 0.13) - (32.58 \pm 0.23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99987$$

$$\lg((k_a + k_s)_a/s^{-1}) = (13.61 \pm 0.06) - (31.68 \pm 0.10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99997$$

$$\lg(k_{aa}/s^{-1}) = (13.47 \pm 0.15) - (31.59 \pm 0.27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99981$$

$$\lg(k_{ss}/s^{-1}) = (13.40 \pm 0.07) - (35.58 \pm 0.13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99996$$

$$\theta = RT \ln 10$$

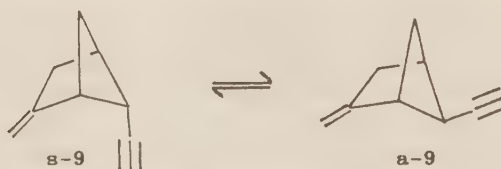
Die Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K ergab mit ansprechender Korrelation ($R=0.992$) eine lineare Beziehung für die anti $\rightarrow$ syn Epimerisierung mit den Größen:

$$\Delta H_r = -(1.11 \pm 0.06) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_r = -(0.05 \pm 0.18) \text{ cal/K mol}$$

In Tabelle 6 befinden sich die aus den Arrheniusgleichungen ermittelten und sich daraus mit der Theorie des aktivierten Komplexes ableitbaren Aktivierungsparameter für die Gasphasenthermolyse von 9.

Tab.6: Aktivierungsparameter der Gasphasenthermolyse von 9



Größe	k_{ss}	k_{as}	k_{sa}	k_{aa}
T_m (°C)	117.2 7 Werte	117.2 7 Werte	117.2 7 Werte	117.2 7 Werte
E_a kcal/mol kJ/mol	32.59 ± 0.23 136.3 ± 0.9	31.48 ± 0.28 131.7 ± 1.1	32.58 ± 0.13 136.2 ± 0.5	31.59 ± 0.27 132.1 ± 1.1
$\lg A/s^{-1}$ A	13.40 ± 0.13 $2.53 \cdot 10^{13}$	13.40 ± 0.16 $2.50 \cdot 10^{13}$	13.40 ± 0.07 $2.52 \cdot 10^{13}$	13.47 ± 0.15 $2.93 \cdot 10^{13}$
$\Delta H^\ddagger_{rm}$ kcal/mol kJ/mol	31.81 ± 0.23 133.1 ± 0.9	30.71 ± 0.28 128.4 ± 1.1	31.80 ± 0.13 133.0 ± 0.5	30.81 ± 0.27 128.9 ± 1.1
$\Delta S^\ddagger_{rm}$ cal/K mol J/K mol	0.2 ± 0.5 1.1 ± 2.5	0.2 ± 0.9 1.1 ± 4.1	0.2 ± 0.5 1.1 ± 2.4	0.5 ± 0.6 2.4 ± 2.8
$\Delta G^\ddagger_{rm}$ kcal/mol kJ/mol	31.70 ± 0.05 132.6 ± 0.2	30.61 ± 0.05 128.0 ± 0.2	31.70 ± 0.25 132.6 ± 1.0	30.59 ± 0.37 128.0 ± 1.5

3.4 Thermolyse von 5 syn- und anti-Phenyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-10 und a-10).

Das thermische Verhalten der phenylsubstituierten Verbindung 10 wurde über ein Temperaturintervall von 42°C verfolgt. a-10 wurde bei sechs Temperaturen zwischen 96.9°C und 137.5°C untersucht, während s-10 nur bei fünf Temperaturen im Bereich von 108.8°C bis 142.6°C vermessen wurde ($\Delta T=34^\circ\text{C}$). Die syn $\rightleftharpoons$ anti-Epimerisierung zeigte sich als einzige Reaktion. Aus Vorversuchen ergab sich eine Temperaturobergrenze für kinetische Messungen von 143°C, bei der, ausgehend von s-10, das Gleichgewicht nach 1 h erreicht wurde. Die syn $\rightleftharpoons$ anti-Gleichgewichtskonzentration ergab einen Wert von ca. 89:11 zugunsten des syn-Epimer s-10.

Thermolysenebenprodukte konnten zu keinem Zeitpunkt nachgewiesen werden. a-10 wurde bei einer Temperatur zweimal thermolysiert, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untermauern, da Verdampfung und Kondensation von 10 aufgrund seines "hohen" Molekulargewichtes anfangs uneinheitlich verliefen. Für die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten wurden über eine "least-squares"-Analyse die folgenden Arrheniusgleichungen ermittelt:

$$\lg((k_a + k_s)_s/s^{-1}) = (10.83 \pm 0.47) - (26.81 \pm 0.88 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99892$$

$$\lg(k_{aa}/s^{-1}) = (10.69 \pm 0.46) - (26.65 \pm 0.85 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99898$$

$$\lg(k_{ss}/s^{-1}) = (9.74 \pm 0.63) - (26.63 \pm 1.17 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99808$$

$$\lg((k_a + k_s)_a/s^{-1}) = (11.76 \pm 0.31) - (28.63 \pm 0.55 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99924$$

$$\lg(k_{aa}/s^{-1}) = (11.65 \pm 0.31) - (28.52 \pm 0.56 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99922$$

$$\lg(k_{sa}/s^{-1}) = (11.33 \pm 0.30) - (29.69 \pm 0.30 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = -0.99933$$

$$\theta = RT \ln 10$$

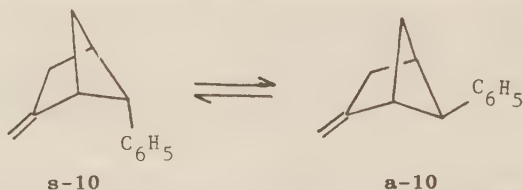
Aus der Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K ergibt sich:

$$\Delta H_r = -(1.17 \pm 0.19) \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S_r = (1.5 \pm 0.5) \text{ cal/K mol}$$

In Tabelle 7 befinden sich die aus den Arrheniusgleichungen ermittelten kinetischen und thermodynamischen Daten der Gasphasenthermolyse von **10**.

Tab.7: Aktivierungsparameter der Gasphasenthermolyse von **10**



Größe	k_{ss}	k_{as}	k_{sa}	k_{aa}
T_m (°C)	125.7 4 Werte	125.7 4 Werte	121.6 6 Werte	121.6 6 Werte
E_a kcal/mol kJ/mol	26.63 ± 1.17 111.4 ± 4.9	26.65 ± 0.85 111.5 ± 3.5	29.69 ± 0.54 124.22 ± 2.2	28.52 ± 0.56 119.32 ± 2.34
$\lg A/s^{-1}$ A	9.74 ± 0.63 $5.52 \cdot 10^9$	10.69 ± 0.46 $4.94 \cdot 10^{10}$	11.33 ± 0.30 $2.14 \cdot 10^{11}$	11.65 ± 0.31 $4.48 \cdot 10^{11}$
$\Delta H^\ddagger_{Tm}$ kcal/mol kJ/mol	25.85 ± 1.17 108.1 ± 4.9	25.87 ± 0.85 108.2 ± 3.5	29.09 ± 0.54 121.7 ± 2.2	27.93 ± 0.56 116.9 ± 2.4
$\Delta S^\ddagger_{Tm}$ cal/K mol J/K mol	-16.5 ± 2.8 -69.0 ± 11.9	-12.1 ± 2.0 -50.8 ± 8.7	-9.2 ± 1.5 -38.6 ± 6.3	-7.7 ± 1.4 -32.5 ± 5.9
$\Delta G^\ddagger_{Tm}$ kcal/mol kJ/mol	32.36 ± 1.63 135.4 ± 6.8	30.66 ± 1.18 128.0 ± 4.93	32.55 ± 0.80 136.19 ± 3.3	30.81 ± 0.78 128.1 ± 3.3

3.5 Thermolyse von 5 syn- und anti-Vinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**s-11** und **a-11**).

Die beiden epimeren 5-vinylsubstituierten Bicyclohexane **s-11** und **a-11** wurden in statischer Gasphase bei 6 Temperaturen im Bereich von 82°C-121°C thermolysiert. Neben der Annäherung an das syn-anti-Gleichgewicht (**s-11** $\rightleftharpoons$ **a-11**), beobachtete man konkurrierend die etwas langsamere Bildung zweier weiterer Produkte. Diese wurden nach Isolierung als 6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (**6**) und Bicyclo[4.2.1]nona-2,6-dien (**7**) identifiziert.

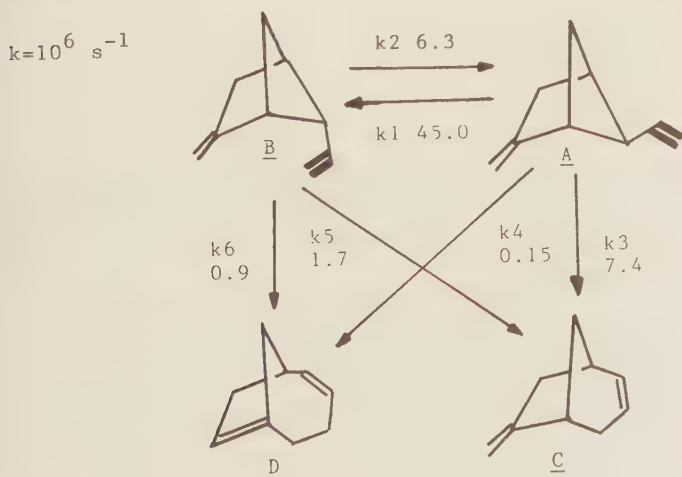
Aus dem experimentellen Konzentrationszeitverlauf bei allen Meß-temperaturen wird qualitativ folgendes sofort deutlich:

Ein $\text{syn} \rightleftharpoons \text{anti}$ -Gleichgewicht in 11 liegt offenbar auch hier weit auf der Seite des syn-Epimer s-11 (ca. 90:10)

Die Bildung des Brückenkopfolefins 7 erfolgt zwar langsam, jedoch ganz bevorzugt aus dem syn-Epimer (s-11) verglichen mit seiner eventuellen Bildung aus dem anti-Epimer.

Aufgrund vergleichbarer Geschwindigkeiten für die Reaktionen $\text{a-11} \longrightarrow 6$ (k_3) und für die Teilepimerisierung $\text{s-11} \longrightarrow \text{a-11}$ (k_2) kann das kinetische Verhalten des Systems nicht mehr gemäß dem Gesetz einer reversiblen Reaktion 1.Ordnung beschrieben werden. Das wechselseitige Umlagerungsverhalten der Isomere läßt sich jedoch gemäß Schema 7 wiedergeben.

Schema 7:

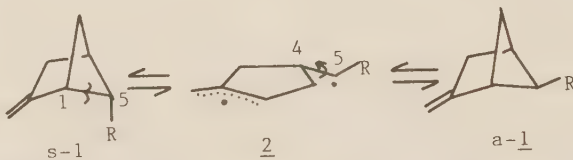


Anfangsgeschwindigkeitskonstanten wurden aus den Bildungsraten der Produkte vom jeweiligen Epimer ausgehend zur Zeit $t=0$ abgeschätzt. Durch Simplexrechnung wurden bei befriedigender Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Konzentrationen die im Schema 7 für die Umlagerungstemperatur $T=96.3^\circ\text{C}$ angeführten individuellen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Eine weitere Diskussion des Schemas und der Geschwindigkeitsverhältnisse befindet sich im Kap.4.1.

4. Diskussion der Thermolyseergebnisse

4.1. Mechanistische Betrachtungen

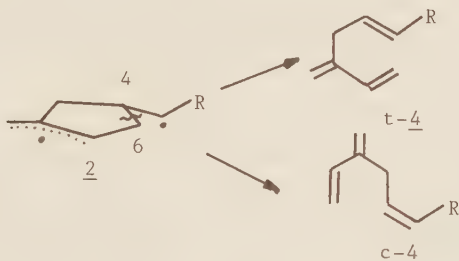
Bei der Untersuchung des thermischen Verhaltens von 5-Methylthio-5-Ethynyl- und 5-Phenyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**8**, **9** und **10**) wurde in allen drei Fällen eine $\text{syn} \rightleftharpoons \text{anti}$ -Epimerisierung des Ausgangsmaterials im gesamten kinetisch untersuchten Temperaturbereich beobachtet. Mechanistisch läßt sich diese Stereomutation in Analogie zum Thermolyseverhalten anderer C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane **1** ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{CN}, \text{COCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3$)¹⁴⁻¹⁶) deuten. In **1** sollte bevorzugt die C1-C5-Bindung homolytisch gespalten werden und das allylstabilisierte Diradikal **2** entstehen.



2 kann nach Rotation um die C4-C5-Bindung durch nachfolgende Recyclisierung zum jeweils anderen Epimer führen. Dabei wird in allen Fällen, wenn auch in unterschiedlichem Maße, bevorzugt das thermodynamisch stabilere syn-Isomer gebildet.

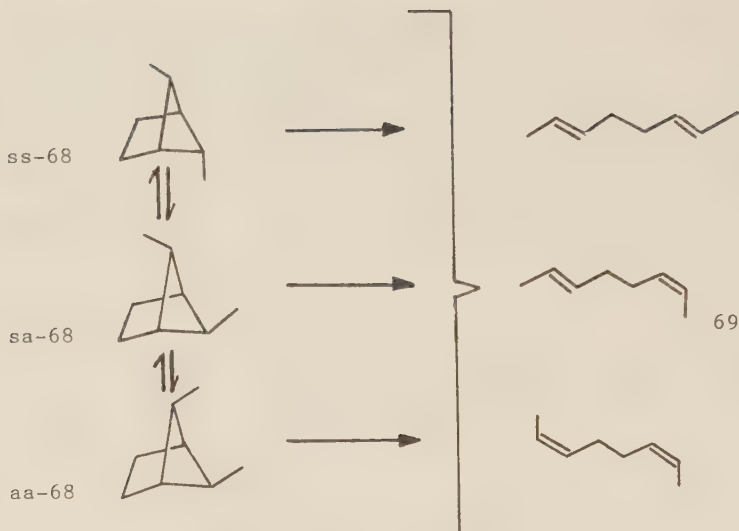
Wie einleitend erwähnt, sollten konzertierte Anteile am Reaktionsverlauf aufgrund der orthogonalen Beziehung der Orbitale an C1 und C5 in **2** im Verlauf der Stereomutation keine Rolle spielen. Konkurrierender Bruch der ebenfalls allylständigen C3-C4-Bindung in **1** kann aufgrund energetischer Betrachtungen ausgeschlossen werden und wurde auch für $\text{R} = \text{Methyl}$ an einem in der exocyclischen Methylenposition dideutierten Edukt experimentell nicht beobachtet¹⁴⁾. Spaltung und Recyclisierung der C1-C6-Bindung in **1** unterscheidet sich von einer Homolyse der C1-C5-Bindung in **1** nur durch den Einfluß des Substituenten auf das zu ihm benachbarte radikalische Zentrum. Da jedoch bei allen bisher durchgeführten Studien den in dieser Arbeit benutzten Substituenten radikalstabilisierende Wirkungen zugeschrieben wurden, sollte insbesondere in unseren Beispielen der energetisch erheblich günstigere homolytische Bruch der C1-C5-Bindung bevorzugt sein.

Der Befund, daß im Falle der methylthio- und ethynylsubstituierten Verbindungen (**8** und **9**) nach langen Thermolysezeiten, die zur Ermittlung der thermodynamischen Gleichgewichtslage erforderlich waren, die offenkettigen Olefine **31** und **30** gebildet wurden, kann durch nachfolgende Fragmentierung der C4-C6-Bindung in den Diradikal-Zwischenstufen gedeutet werden.

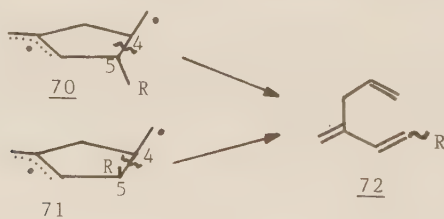


Daß diese Fragmentierung keine nennenswerte Konkurrenzreaktion zur beobachteten Epimerisierung ist, liegt sicherlich daran, daß das Orbital an C1 Bestandteil der starren Allyl-Triade in **2** ist und nur schlecht mit dem Orbital der C6-C4- σ -Bindung überlappen kann (orthogonale Anordnung). Das Orbital an C5 kann durch Rotation jedoch eine parallele Anordnung zum Orbital der C4-C6-Bindung einnehmen.

Bei den erheblich höheren Temperaturen, die zur Epimerisierung der 5,6-Dimethylbicyclo[2.1.1]hexane (**ss-68**, **sa-68** und **aa-68**) erforderlich sind, findet man eine fast gleichwertige Konkurrenz zum Bruch der zweiten Cyclobutanbindung, die zu den acyclischen 2,6-Octadienen **69** führt²²⁾.



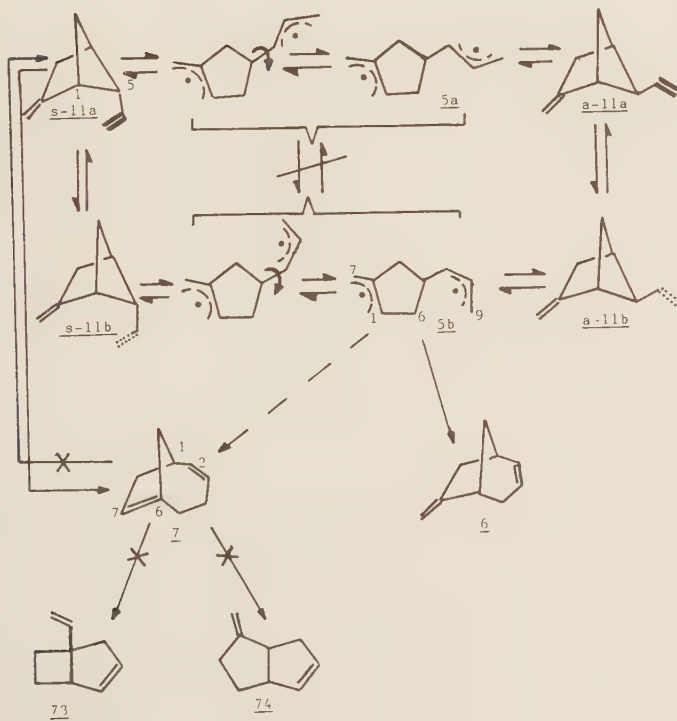
Während hier die zu erwartenden cis-trans-isomeren Olefine annähernd im Verhältnis ihrer thermodynamischen Stabilitäten auftreten⁹²⁾, finden wir interessanterweise eine bevorzugte Bildung des thermodynamisch instabileren cis-Isomer im Fall von **8** und **9**.



Bruch der C1-C6-Bindung in **1** würde zu den Diradikalen **70** und **71** führen. Diese sollten nach Spaltung der C4-C5 Bindung die Triene **t-72** und **c-72** bilden und damit den Substituenten am Butadienstrukturelement tragen. Hinweise auf die Bildung von Produkten **72** liegen für R = Phenyl, Ethinyl und Vinyl nicht vor. Lediglich bei den nicht aufgeklärten Produkten (ca.1-2%) der Langzeitthermolysen von **8** könnte es sich um Moleküle des Typs **72** handeln.

Das thermische Verhalten von 5-Vinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (11) zeigt neben einer vorgelagerten $\text{syn} \rightleftharpoons \text{anti}$ -Epimerisierung konkurrierende Bildung von 6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (6) und dem Bredt-Olefin Bicyclo[4.2.1]nona-2,6-dien (7). Im folgenden soll anhand des Schemas 8 der Mechanismus ihrer Bildung diskutiert werden. Wie Schema 8 zeigt, stehen **s-11a** mit **s-11b**, wie auch **a-11a** mit **a-11b** in einem konformativen Gleichgewicht. Beide Konformere sollten zu je gleichen Teilen populierte sein, was auch durch unsere Kraftfeldrechnungen bestätigt wird.

Schema 8:



s-11a und **a-11a** können durch C1-C5 Bindungsbruch das Diradikal **5a** mit trans-Allylseitenkette generieren, das aufgrund der geometrischen Anordnung seiner freien Allyltriade neben Recyclisierung zum

jeweils anderen Epimer **11** keine weiteren Produkte bilden können sollte. Das Diradikal **5b** mit cis-Allylseitenkette sollte demgegenüber von den Konformeren **s-11b** und **a-11b** generiert werden. Ein Gleichgewicht zwischen **5a** und **5b** sollte wegen der hohen Rotationsbarriere im Allylradikal ausgeschlossen werden. Eine Stabilisierung zu 6-Methylenbicyclo [3.2.1] oct-2-en (**6**) sollte durch Bindungsbildung zwischen C1 und C9 in **5b** aus seinem cisoiden Konformer erfolgen können. Entgegen den Erwartungen aus Schema 8 verläuft die Bildung von **7**, ausgehend von **s-11** erheblich schneller als ausgehend von **a-11**. Offenbar wird **7** nur direkt aus **s-11** gebildet. Dies stünde im Einklang mit einer konzertierten Cope-Umlagerung von **s-11a**. Eine untergeordnete Bildung von **7** aus dem Diradikal **5b** kann z.Zt. nicht ganz ausgeschlossen werden.

Tab.8: Kraftfeldrechnungen (MM2) für das System **11**

Verbdg.	H _f ° kcal/mol	SE kcal/mol
s-11a	54.44	45.38
s-11b	54.40	43.32
a-11a	53.48	44.41
a-11b	53.50	42.16
6	24.75	15.59
7	44.65	34.36

Das [4.2.1] System **7** ist selbst wiederum ein Cope-System, das zurück zu **s-11a**, **73** oder **74** führen könnte. Rückreaktion zu **s-11a** sollte aufgrund der um 10 kcal/mol größeren Spannungsenergie von **s-11a** im Vergleich zu **7** ausgeschlossen werden. Hinweise auf eine Bildung von **73** oder **74** wurden jedoch unter unseren experimentellen Bedingungen weder in statischer Gasphase noch im Strömungssystem beobachtet. Obwohl **73** und **74** alternative Cope-Umlagerungsprodukte von **7** sein könnten, kann ihr Nichtauftreten aus der geometrischen Anordnung der Doppelbindungen in **7** verstanden werden. Wenngleich die sich aus Kraftfeldrechnungen von **7** ergebenden Abstände C3-C6 (2.73 pm) und C2-C7 (2.81 pm) kleiner sind als der C7-C9 Abstand (3.66 pm) in **s-11a** sollte eine Überlappung zwischen den Orbitalen an den Enden des 1,5-Hexadienstrukturelementes aufgrund der geometrischen Anordnung der Orbitale im starren Gerüst von **7** nicht mög-

Die Bildung der offenkettigen Olefine **c-29** und **t-29** wurde nur im Stömungssystem beobachtet. Von uns durchgeführte MM2-Rechnungen (pro Isomer wurden alle 16 verschiedenen Konformere berechnet) belegen, daß ihre Bildung mit Bildungsenthalpien von $\Delta H_f(\mathbf{t-29}) = 52.83$ kcal/mol und $\Delta H_f(\mathbf{c-29}) = 55.74$ kcal/mol in statischer Gasphase energetisch nicht erreichbar ist.

4.2. Kinetische Parameter

Die gemessenen Aktivierungsenergien und die präexponentiellen Faktoren der thermolysierten 5 syn- und anti-substituierten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane sind mit einem diradikalischen Prozeß vereinbar. Die Häufigkeitsfaktoren der Teilreaktion syn $\longrightarrow$ anti für **8** und **9**, $\lg A/s^{-1} = 13.40$ und 13.38 , sind um gut eine Zehnerpotenz kleiner als die A-Faktoren für vergleichbare geometrische Isomerisierung von 1,2-Dimethylcyclobutan ($\lg A/s^{-1} = 14.81$)⁹³), die sicherlich diradikalisch abläuft⁹³). Der für unser System etwas geringere Wert spricht für einen weniger flexiblen Übergangszustand, der wegen der geometrisch fixierten Allyl-Triade und der Wechselwirkung des Ethinyl- bzw. Methylthiosubstituenten mit dem Radikalzentrum am α C-Atom offenbar weniger Freiheitsgrade besitzt. Recht auffällig ist jedoch der sehr kleine A-Faktor für **10** von $\lg A/s^{-1} = 11.33$. Er ist damit erheblich kleiner als der A-Faktor der Dimethylcyclobutanisomerisierung. Das bedeutet, daß schon im Übergangszustand der Thermolyse die volle Benzylresonanz stabilisierend zu Buche schlägt und so Restriktionen der Beweglichkeit insbesondere der Phenylringrotation aufbaut. Unser A-Faktor ist jedoch größer als derjenige, der bei der thermischen Cope-Umlagerung von 2-Phenyl-1,5-hexadien gefunden wird ($\lg A/s^{-1} = 10.7$)⁹³). Für diese Cope-Umlagerung wird eine diradikalische Zwischenstufe postuliert⁹³). Eine Zusammenstellung der A-Faktoren mit den Aktivierungsenergien der Teilepimerisierung $s \longrightarrow a$ in unserem Modellsystem **1** der unterschiedlich substituierten 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane zeigt die erwartete Korrelation der beiden Größen, die nach steigenden Aktivierungsenergien geordnet wurden.

Tab.9: Arrheniusparameter verschieden 5 substituierter 2-Methylen-bicyclo[2.1.1]hexane für die Umlagerung syn $\rightarrow$ anti

Substituent(R)	log A(s ⁻¹)	E _a (kcal/mol)	Lit.
C ₆ H ₅	11.33	29.69±0.54	diese Arb.
C≡C	13.40	32.58±0.28	diese Arb.
COCH ₃	12.58	33.01±0.36	16
SCH ₃	13.38	35.21±0.33	diese Arb.
CN	13.67	35.21±0.05	14
CO ₂ CH ₃	13.13	35.94±0.1	14
N(CH ₃) ₂	14.47	37.89±0.2	15
OCH ₃	13.73	39.71±0.2	16
Cl	13.90	41.56±0.41	14
CH ₃	14.08	41.61±0.2	14
OCOCH ₃	14.02	43.71±0.44	16

Bis auf die Acetyl- und Carbomethoxygruppe entspricht der Verringerung der Aktivierungsenergien durch den jeweiligen Substituenten die Abnahme der A-Faktoren. Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit von $\Delta S^\ddagger$ im Bereich von 80-205°C, so reflektiert dieser Befund einen zunehmenden Verlust von Freiheitsgraden im Übergangszustand der Epimerisierung. Dieser Umstand dürfte auf einen unterschiedlich stark ausgeprägten Resonanzeffekt des jeweiligen Substituenten R zurückzuführen sein, der eine Rotation um die C5-R-Bindung infolge Wechselwirkung eines π - oder n- Elektronensystems in R mit dem benachbarten radikal. Zentrum an C5 verlangsamt. So besitzt die Methylgruppe praktisch keinen Mesomerieeffekt (hohen A-Faktor, hohe E_a), während die Phenylgruppe ihre Mesomeriestabilisierung voll zur Geltung bringt (kleiner A-Faktor, kleine E_a). Der relativ hohe A-Faktor der Dimethylaminogruppe resultiert aus den zusätzlichen Freiheitsgraden der Methylgruppen und kann so nicht direkt korreliert werden. Die vorhandene Korrelation der übrigen Substituenten zeigt anschaulich, daß die Übergangszustände der Epimerisierungen s $\rightarrow$ a bereits weitgehend Radikalcharakter besitzen und so die energetischen Einflüsse der Substituenten auf die beteiligten Zwischenstufen gut widerspiegeln sollten.

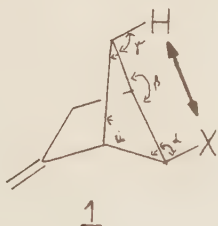
Versuche, den primären homolytischen Bruch der C1-C5-Bindung in 1 zu einem Diradikal vom Typ 2 energetisch abzuschätzen, wurden bereits an anderer Stelle unternommen^{14, 16}). Sie bestätigen die energetische Erreichbarkeit eines diradikalischen Prozesses und sollten auch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen 8, 9, 10, und 11 zutreffend sein.

4.3. Syn-anti-Stabilitätsunterschiede C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane.

Das thermodynamische Gleichgewicht der syn $\rightleftharpoons$ anti-Diastereomerisierung liegt erwartungsgemäß weit auf der Seite des jeweiligen syn-Isomer **s-1**. Dies äußert sich in den Reaktionsenthalpien, die aus den jeweiligen experimentellen Temperaturabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten abgeleitet wurden und sich ergaben zu:

$\Delta H_r (a \rightarrow s) (-SMe)$	=	- (1.90 $\pm$ 0.40) kcal/mol
$(-C\equiv C)$	=	- (1.11 $\pm$ 0.06) "
$(-C_6H_5)$	=	- (1.14 $\pm$ 0.22) "
$(-C=C)$	=	ca. - (1.2) "

Die abgeleiteten Reaktionsenthalpien ΔH_r entsprechen den Grundzustandsenthalpieunterschieden der jeweiligen syn- und anti-Epimeren. Ursache dieser Differenzen sollten nichtbindende Wechselwirkungen zwischen dem anti 6-H und dem anti 5-Substituenten in **a-1** sein.



Diese Wechselwirkung sollte ein Aufweiten der Winkel α , β und γ verursachen und zu einer Erhöhung der Gesamtspannung des Systems führen. Hinweise auf derartige Wechselwirkungen ergaben sich bereits aus den Veränderungen der chemischen Verschiebung des 6a-H in Abhängigkeit vom Substituenten R in den zugehörigen 1H -NMR-Spektren (vgl. Kap.2.5). Tab.10 gibt die bisher bestimmten Gleichgewichtslagen C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane wieder.

Tab.10 : syn/anti Gleichgewichtsverhältnisse C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane

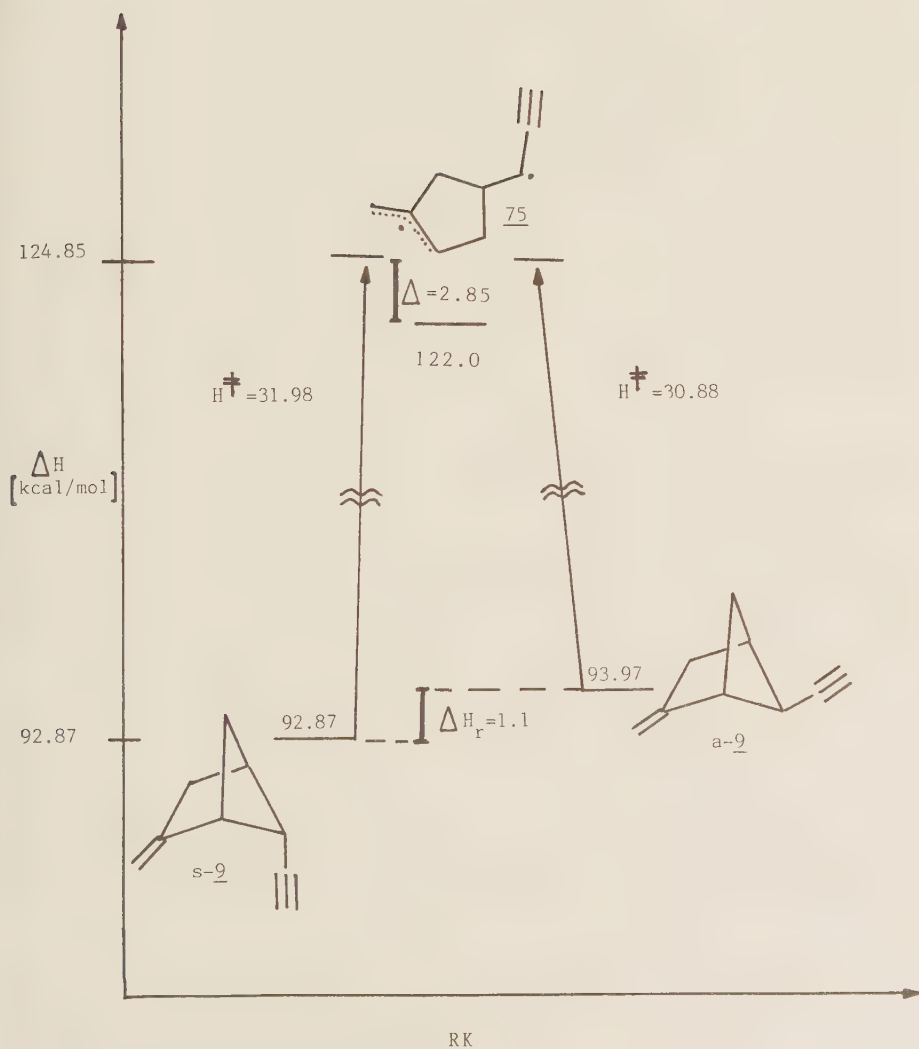
Substituent	s-/a- (%)	ΔH_r (kcal/mol)	T_m (°C)	Lit.)
CH ₃	89:11	-2.2	188	14
CO ₂ CH ₃	69:31	-0.9	157	14
CN	73:27	-0.9	137	14
Cl	95.5:4.5 *	-2.9	191	14
COCH ₃	73:27	-0.8	145	16
N(CH ₃) ₂	97:3	-2.8	130	15
C ₆ H ₅	89:11	-1.1	122	diese Arb.
S-CH ₃	87:13	-1.9	143	diese Arb.
CH=CH ₂	ca.90:10	-1.2	102	diese Arb.
C≡C-H	80:20	-1.1	117	diese Arb.
OCH ₃	97:3	-2.5	175	16
OCOCH ₃	98:2	-3.9	205	16

* geschätzt

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß die destabilisierende Wirkung der Substituenten in anti-5-Position von ihrer geometrischen und elektronischen Natur abhängt. Die verminderten syn/anti-Stabilitätsunterschiede der 5-Carbomethoxy, 5-Carbonitril, 5-Acetyl sowie 5-Ethynyl-Gruppe gegenüber 5-Methyl gehen sicherlich auf ihre lineare (sp-Hybridisierung), bzw. ihre planare (sp²-Hybridisierung) Geometrie zurück. Die Kugelgestalt des 5-Chloratoms, das dem 6a-H nicht ausweichen kann, sowie der große Raumbedarf der 5-Dimethylaminogruppe bedingen den größeren syn-anti-Stabilitätsunterschied der Epimeren dieser Substituenten gegenüber Methyl. Einen ähnlich hohen syn-anti-Unterschied besitzen die 5-Sauerstoff funktionalisierten Gruppen Methoxy und Acetoxy¹⁶⁾. Diese Effekte lassen sich sicherlich u.a. aufgrund der gegenüber C-C (1.54 pm) kürzeren C-O (1.41 pm) Bindung erklären. Die nichtbindenden Elektronenpaare des Sauerstoffs nähern sich so dem 6a-H und sind damit sicherlich mitverantwortlich für eine Abstoßung, die eine größere Destabilisierung hervorrufen sollte. In diesem Zusammenhang läßt sich auch der wiederum kleinere syn/anti-Stabilitätsunterschied der 5-Methylthiosubstituierten Epimeren verstehen, da die S-C Bindung (1.81 pm) wesentlich länger als selbst eine C-C Bindung ist.

Stellvertretend sei ein schematisches Energiediagramm für die Epimerisierung $s-9 \rightleftharpoons a-9$ aufgestellt (Schema 9). Die Bildungsenthalpien der Epimeren wurden durch MM2-Kraftfeldrechnungen berechnet⁹⁰⁾. Der experimentell ermittelte Enthalpieunterschied von $\Delta H_r(9) = -1.1 \pm 0.1$ kcal/mol wird durch die Kraftfeldrechnung nicht erfaßt. Letztere ergibt für beide Isomere nahezu identische Bildungsenthalpien.

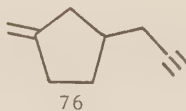
Schema 9: Schematisches Energiediagramm für die Epimerisierung



Tab.11: Berechnete Bildungsenthalpie (MM2)

Verbdg.	ΔH_f (kcal/mol)	SE (kcal/mol)
s-9	92.87	43.20
a-9	92.91	43.23

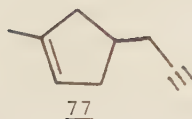
Derart subtile Energieunterschiede liegen sicherlich in der Fehlerbreite der Rechenmethode. Der durch MM2-Rechnung erhaltene ΔH_f Wert von **a-9** wurde deshalb mit dem experimentell ermittelten ΔH_f korrigiert. Die Bildungsenthalpie des für die Epimerisierung postulierten Diradikals **75** läßt sich mittels Inkrementmethode nach *Benson* aus der Bildungsenthalpie des 3-(Prop-2-ynyl)-methylen-cyclopentans (**76**) zuzüglich des Enthalpiezuwachses für die Generierung zweier sekundärer radikalischer Zentren ($\Delta \Delta H_{f,g}(\text{sek. Rad.})^{96}$), vermindert um die Radikalstabilisierungsenergie eines Allylradikals und eines Propargylradikals abschätzen. Für **75** ergibt sich unter Berücksichtigung der Ringspannung von Cyclopentan $\Delta H_{f,g}(\text{75}) = 121.8 \text{ kcal/mol}$.



Tab.12: 1)Abschätzung der Bildungsenthalpie des Diradikals **75**

$\Delta H_{f,g}(\text{76})$	=	50.0 kcal/mol
SE(Cyclopentan)	=	6.3 kcal/mol
$\Delta \Delta H_{f,g}(\text{sek.Rad.})$	=	2 x 44.8 kcal/mol ⁹⁶⁾
RSE(Allylrad.)	=	-14.0 kcal/mol ⁹⁷⁾
RSE(Propargylrad.)	=	-10.1 kcal/mol (diese Arb.)
$\Delta H_{f,g}(\text{75})$	=	121.8 kcal/mol

Um der starren Allyltriade in **75** gerecht zu werden, sollte auch eine Inkrementabschätzung für das Diradikal **75** ausgehend von **77** durchgeführt werden, um später beide Werte zu mitteln.



Tab.13: 2)Abschätzung der Bildungsenthalpie des Diradikals **75**

$\Delta H_f, g(77)$	=	47.06 kcal/mol
SE(Cyclopenten)	=	5.90 kcal/mol
$\Delta \Delta H_f, g(\text{sek.Rad.})$	=	44.8 kcal/mol ⁹⁶⁾
$\Delta \Delta H_f, g(\text{prim.Rad.})$	=	48.5 kcal/mol ⁹⁶⁾
RSE(Allylrad.)	=	-14.0 kcal/mol ⁹⁷⁾
RSE(Propargylrad.)	=	-10.1 kcal/mol (diese Arb.)
$\Delta H_f, g(75)$	=	122.2 kcal/mol

Somit ergibt sich ein Mittelwert für $\Delta H_f, g(75) = 122.0$ kcal/mol.

Dieser sicherlich sehr grob abgeschätzte Wert sollte mit einem Fehler von einigen kcal/mol behaftet sein. Er zeigt jedoch, daß die bestimmt sehr kurzlebige Zwischenstufe **75** im Energieprofil in einer nur kleinen Energiedelle liegt. Während *Benson*¹⁰⁰⁾ die Potentialmulde des Tetramethylen-diradikals mit 4-6.6 kcal/mol angibt, ergaben quantenmechanische Berechnungen nur sehr schwach ausgeprägte (2-3 kcal/mol)⁹⁸⁾ oder überhaupt keine Minima⁹⁹⁾ auf der Potentialhyperfläche der Cyclobutan/Ethylen-Fragmentierung. Eine Abschätzung von *Doering* ergab unter Verwendung neuerer nach oben revidierter Werte für die Bildungsenthalpie einfacher Alkylradikale für das Tetramethylen ebenfalls eine Energiemulde von nur 2.0 ± 1.5 kcal/mol.

4.4. Radikalstabilisierungsenergien (RSE)

4.4.1. Allgemeines

Ziel dieser Arbeit war es, aus den Untersuchungen der thermischen syn $\rightleftharpoons$ anti-Epimerisierung im System 1 quantitative Aussagen über die Größe der Effekte zu erhalten, die die Substituenten Methylthio, Ethinyl, und Phenyl auf ein radikalisches Kohlenstoffzentrum in α -Stellung ausübten.

Obwohl seit den 50er Jahren Substituenteneffekte auf ein Kohlenstoffradikal in α -Stellung quantitativ beschrieben wurden, gibt es bis heute keine allgemein akzeptierte Basis für die Diskussion der beobachteten Effekte^{101, 102}). Normalerweise beruht die quantitative Beschreibung solcher Effekte auf einem Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien von substituierter Verbindung und unsubstituierter Referenz, wobei insbesondere die Wahl des Referenzmodells umstritten bleibt^{101, 102}). Nachdem man dazu übergegangen war, einen Wert für eine radikalische Stabilisierung durch einen Substituenten größtenteils relativ zur Wirkung eines Alkylrestes zu definieren¹⁰³), griff man in den letzten Jahren wieder verstärkt auf die *Szwarczsche* "Resonanzenergie"^{101a)} zurück¹⁰²). Als Referenzsystem wird hier die C-H-Bindungsdissoziationsenergie im Methan zugrunde gelegt. Vergleicht man den Radikalstabilisierungseffekt beispielsweise eines primären Radikals $R-CH_2\cdot$ mit Ethyl ($CH_3-CH_2\cdot$), so unterschlägt man, daß dieses Alkylradikal durch hyperkonjugative Wechselwirkungen der Methylgruppe selbst stabilisiert ist. Trotz dieses Einwandes wurden RSE-Werte, die aus Bindungsdissoziationsenergiebestimmungen hervorgingen, nahezu ausschließlich gemäß *Benson* ^{101b, c)} relativ zu Alkyl angegeben. Umrechnungen dieser Werte relativ zu Methyl ($\Delta\Delta H = 6$ kcal) lieferten zu große RSE-Beträge, die nicht mehr mit den Daten von RSE-Werten in Einklang zu bringen waren, die mit anderen Methoden bestimmt wurden.

Zu den klassischen Methoden zur Bestimmung von BDE-Werten gehört die sogenannte Halogenabstraktionsmethode¹¹⁾. Das im Rahmen dieser Methode im allgemeinen verwendete komplexe kinetische Schema erfordert zur Ableitung der gewünschten Größen eine Reihe von Annahmen. Als besonders problematisch erweist sich die Annahme, daß die Aktivierungsenergie für die Rückreaktion des generierten Radikals $R\cdot$ mit HX ($X\cdot + RH \rightleftharpoons R\cdot + HX$) für alle Radikale konstant und annähernd gleich 1 ± 1 kcal/mol. Durch VLPP-Untersuchungen fand Golden^{104a)} für $R\cdot = PhCH_2\cdot$ und $CH_2=CH-CH_2\cdot$ eine Aktivierungsschwelle von ca. 5 kcal/mol für diesen Reaktionsschritt. Zusätzlich müssen diese Werte noch auf tiefere Temperaturen umgerechnet werden.

Früher wurde vielfach eine Pyrolysetechnik im Strömungssystem in Gegenwart eines Überschusses an Radikalfängern (Toluol, Anilin) benutzt.¹⁰⁵⁾

Alle neueren BDE-Werte stammen aus Stoßrohr-¹⁰⁾ bzw. VLPP-¹¹⁾ Untersuchungen. Die Stoßrohrtechnik besitzt den Vorteil, eine Reaktionsmischung innerhalb kürzester Zeit auf hohe Temperaturen zu bringen, um anschließend schnell wieder abzukühlen. Dadurch werden unimolekulare Reaktionen hoher Aktivierungsenergie aus normalerweise komplex verlaufenden pyrolytischen Prozessen gut zugänglich und aufgrund der sehr kurzen Reaktionszeiten Sekundärreaktionen unterdrückt. Hierin ähnelt diese Technik der VLPP-Methode. Bimolekulare Sekundärreaktionen sollten durch Arbeiten bei genügend geringem Druck und genügend kurzer Zeit eliminiert werden. Eine präzise Bestimmung der Aktivierungsenergie nach der VLPP-Technik erfordert jedoch eine Schätzung des A-Faktors. Nach dieser Methode kann somit nur ein Parameter exakt gemessen werden. RSE-Werte wurden auch aus den Aktivierungsenergien der Spaltung von Azoalkanen entnommen⁹⁾. Beim Zerfall dieser Verbindungen ist jedoch nicht immer sichergestellt, inwieweit die beiden Reste konzertiert abgespalten werden. Gleiches gilt für den Zerfall substituierter Pyrozaline¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾.

Eine recht genaue Methode zur Bestimmung von RSE-Werten scheint die ESR-spektroskopische Untersuchung der jeweiligen Radikalrotationsbarrieren zu sein. Hierbei wird in erster Näherung die Stabilisierung des Radikals durch den Substituenten mit der gemessenen Rotationsbarriere im Radikal gleichgesetzt. *Sustmann* untersuchte mit dieser Methode die Rotationsbarriere im Allylradikal⁹⁷⁾. Im Hinblick auf den speziellen Aspekt der Allylresonanzenergie diskutierte er Faktoren, die zusätzlich berücksichtigt werden müssen, um seinen ESR-spektroskopisch abgeleiteten Wert mit anders erhaltenen vergleichen zu können⁹⁷⁾. *Roth* verdeutlichte kürzlich anhand eines Kreisprozesses die Wechselbeziehungen zwischen unterschiedlich definierten Allylresonanzenergien¹⁰⁹⁾.

Als weiterer Zugang zur Gewinnung von RSE Werten kann die geometrische Isomerisierung unterschiedlich substituierter Ethene genutzt werden. Der Substituenteneinfluß auf ein Kohlenstoffradikal ergibt sich hierbei aus einem Vergleich der Aktivierungsbarrieren von substituiertem Ethen zu der von Buten. Problematisch ist bei dieser Methodik die Abschätzung konjugativer Effekte der Substituenten mit der zentralen Doppelbindung.

Die mit den beschriebenen Verfahren ermittelten RSE-Werte sind zu vergleichen mit den Werten, die aus dem Studium der Pyrolyse kleiner Ringverbindungen gewonnen werden. Bei dieser Methode werden die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ der thermischen Umlagerung substituierter, gespannter Ringe mit denen der unsubstituierten Stammcyclen verglichen. Im Rahmen dieser Methode ergeben sich RSE-Werte nach der von *Hansen* und *Schmidt* aufgestellten Definition^{101e)} zu

$$RSE_{298} \equiv \Delta\Delta H^\ddagger_{298} = \Delta H^\ddagger_{298} (\text{unsubst.}) - \Delta H^\ddagger_{298} (\text{subst.})$$

In der Praxis wird $\Delta\Delta H^\ddagger_{298}$ durch ΔE_a ersetzt. Zwei Voraussetzungen sind für die Anwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung von RSE von Bedeutung. Erstens müssen die untersuchten Reaktionen mechanistisch eindeutig radikalisch ablaufen. Zweitens sollten die entstehenden, als Intermediate postulierten Radikale in den zu ihnen führenden Übergangszuständen schon weitestgehend vorgebildet sein. Dann sollte die in den Radikalen vorliegende Stabilisierung

durch den Substituenten auch in den Übergangszuständen bereits nahezu vollständig wirksam sein. In unserem System 1 sollten beide Voraussetzungen erfüllt sein, da hier ein definitiv nicht-bindender Zustand im Verlauf der Epimerisierung durchlaufen werden muß. Die aus den gemessenen Aktivierungsparametern abgeleiteten RSE-Werte können jedoch nur dann akzeptiert werden, wenn sichergestellt ist, daß die jeweiligen Substituenten entweder keinen oder den gleichen Effekt auf die Grundzustände der Substrate haben. In unserem System 1 bietet sich die Epimerisierung der jeweils syn-substituierten Isomeren als Modellreaktion zur Ableitung von RSE-Werten an. Sterische Faktoren sollten im jeweiligen syn-Epimer im Gegensatz zu den entsprechenden anti-Epimeren nur eine geringe Rolle spielen. Gefundene Differenzen der Aktivierungsenergien für die syn $\rightarrow$ anti-Teilreaktionen sollten dann die unterschiedlichen Stabilisierungen der Radikale durch den Substituenten R wiedergeben.

Auf dieser Basis wurden in dieser Arbeit die RSE-Werte für die Substituenten Methylthio, Ethinyl und Phenyl aus den Teilreaktionen von syn nach anti ermittelt. Aufgrund der ungünstigen syn anti-Gleichgewichtslage der Epimerisierung sind die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Annäherung an das syn $\rightarrow$ anti-Gleichgewicht vom jeweiligen syn-Epimer ausgehend mit einem vergleichsweise größeren Fehler behaftet als die ausgehend vom anti-Isomer. Daher wurden die RSE-Werte jeweils aus den Aktivierungsenthalpien ermittelt, die sich aus der Thermolyse der anti-Isomere und den recht genau bestimmten Gleichgewichtskonstanten K ergaben.

In unserem Fall wurde zur Ableitung der RSE-Werte 5-Methyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (3)¹⁴⁾ als Vergleichsverbindung zugrunde gelegt. Da viele RSE-Werte relativ zum unsubstituierten Stammsystem angegeben werden, wurde der Einfluß der Methylgruppe auf die Aktivierungsenthalpie der Epimerisierung s-3 $\rightarrow$ a-3 abgeschätzt. Der Einfluß des Methylsubstituenten auf die Aktivierungsenergie der Epimerisierung in unserem System kann durch einen Vergleich der Aktivierungsenergie von alkylsubstituierten Cyclobutanen zum nichtsubstituierten Cyclobutan abgeschätzt werden¹⁴⁾. Hieraus ergab sich im Mittel ein Wert von $\Delta E_a = 1.5 \pm 1$ kcal/mol.

4.4.2. α -Methylthio-Radikalstabilisierungsenergie

Aus dem Vergleich der Aktivierungsenthalpie für die Teilepimerisierung des Methylthio-substituierten Bicyclus **8** von **s-8** nach **a-8** von

$$\Delta H_{298}^\ddagger = 34.62 \pm 0.33 \text{ kcal/mol}$$

mit der entsprechenden Reaktion der Methyl-substituierten Verbindung **3** von $\Delta H_{298}^\ddagger = 41,02 \pm 0,20 \text{ kcal/mol}^{14)}$ läßt sich eine Stabilisierungsenthalpie des Methylthiosubstituenten von

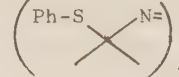
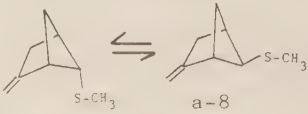
$$\text{RSE}(-\text{S}-\text{CH}_3/-\text{CH}_3) = 6.40 \pm 0.38 \text{ kcal/mol}$$

ableiten. Unter Einbeziehung der in Kap 4.4.1. beschriebenen Annahmen über die stabilisierende Wirkung einer Methylgruppe in diesem System läßt sich eine Stabilisierung von

$$\text{RSE}(-\text{S}-\text{CH}_3/-\text{H}) = 7.9 \pm 1.1 \text{ kcal/mol}$$

errechnen. Tab.13 enthält die bisher spärlichen und unterschiedlich bestimmten Ergebnisse über den Substituenteneinfluß einer Methylthiogruppe auf ein radikalisches Kohlenstoff-Zentrum.

Tab.13: α -Radikalstabilisierungsenergien der Methylthiogruppe in unterschiedlichen Systemen

Reaktion	RSE($-\text{SCH}_3/\text{CH}_3$) (kcal/mol)	RSE($-\text{SCH}_3/\text{H}$) (kcal/mol)	Lit.
$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 + \text{I} \cdot \longrightarrow \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2 \cdot + \text{HI}$	1.6		111
 $\xrightarrow{\text{Zers.}}$	11	13.5	8a
 $\xrightarrow{\text{Zers.}}$	10.7 -S-Ph		8b
	6.4±0.4	7.9±1.1	diese Arb.

Bezeichnend für die noch sehr ungenauen Kenntnisse hinsichtlich des energetischen Einflusses dieses Substituenten ist die Tatsache, daß trotz umfangreicher thermochemischer und kinetischer Resultate für Schwefel-enthaltende Moleküle und Radikale¹¹⁰⁾ erst 1985 ein erster Wert für die α -C-H Bindungsdissoziationsenergie in einer organischen Schwefel-Verbindung gemessen wurde¹¹¹⁾. *Bensons* Iod-katalysierte Pyrolyse von Dimethylsulfid (DMS) lieferte mit der Annahme ($E_{-1} = 1.0 \pm 0.5$ kcal/mol)¹¹¹⁾ und der gemessenen Aktivierungsenergie des Wasserstoff abstrahierenden Schrittes die Bildungsenthalpie des Methylthiomethylradikals $\Delta H^\circ_{f, 298} = 35.6 \pm 1.0$ kcal/mol. Aus diesem Wert konnte die Bindungsdissoziationsenergie der C-H-Bindung in $\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{H}$ zu $\text{BDE} = 96.6 \pm 1.0$ kcal/mol bestimmt werden. Aus einem Vergleich mit der in Ethan $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$ ($\text{BDE} = 98.2 \pm 1$ kcal/mol¹¹¹⁾) resultierte lediglich ein Wert von 1.6 kcal/mol gegenüber Methyl. Dies signalisiert nur eine kleine Stabilisierung des Radikals durch das benachbarte Schwefelatom. Obwohl kinetische Studien in der Gasphase von Iod mit organischen Molekülen generell gut reproduzierbare Ergebnisse lieferten, traten in diesem speziellen Fall experimentelle Schwierigkeiten auf. Die Pyrolyse von DMS konnte nur über ein Temperaturintervall von 16°C gemessen werden. Unterhalb 359°C lief die Reaktion so langsam, daß keine Umsetzung des DMS registriert wurde, während über 375°C gebildetes Thiomethylmethylradikal schnell in Methylradikale und Thioformaldehyd zerfiel. Darüberhinaus wurden andere Radikal-Reaktionen beobachtet. Die kinetische Behandlung eines so komplexen Reaktionssystems mußte notwendigerweise vielfältige Annahmen voraussetzen, sodaß der hier ermittelte Wert einer Radikalstabilisierung von 1.6 kcal/mol gegenüber Methyl äußerst kritisch anzusehen ist.

Einen anderen Extremwert, der sicher am oberen Ende der Skala von Stabilisierungsenergien dieses Substituenten anzusiedeln ist, lieferte der thermische Zerfall des zweifach Methylthio-substituierten Azoalkans **78** mit einer Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\circ_{\ddagger m} = 20.2 \pm 1.2$ kcal/mol⁸⁾. Durch Vergleich dieser Aktivierungsenthalpie mit der entsprechenden Aktivierungsenthalpie der Methyl¹¹²⁾- bzw. Wasserstoff¹¹³⁾-substituierten Verbindung resultiert unter der Annahme, daß die symmetrisch angeordneten Methylthiosubstituenten additiv die Aktivierungsenthalpie des Zerfalls beeinflussen, für die Methylthiogruppe eine Stabilisierung von 11 kcal/mol gegenüber Methyl.

Während *Benson* errechnete, daß die radikalstabilisierende Wirkung der Methoxygruppe um 2 kcal/mol höher liegt als die der Methylthiogruppe, fand *Timberlake* beim thermischen Zerfall der entsprechend substituierten Diazene eine Beschleunigung des Zerfalls durch die Methylthiogruppe gegenüber der Methoxygruppe um einen Faktor 1700^{8c)}. Die bessere Stabilisierung eines radikalischen Zentrums durch Schwefel scheint das Ergebnis einer besseren Wechselwirkung der freien Elektronen mit dem Kohlenstoff p-Orbital zu sein. d-Orbitalbeteiligungen des Schwefelatoms sollten ausgeschlossen sein. Im oxidierten Zustand, in dem der Schwefel keine freien Elektronenpaare besitzt, und jede Stabilisierung hinsichtlich dieser Wechselwirkung ausgeschlossen ist, beobachtet man eine Geschwindigkeitsverlangsamung um den Faktor 2000^{8c)}. Obwohl sich die Bestimmung von Resonanzstabilisierungsenergien aus dem thermischen Zerfall von Azoverbindungen vielfach bewährt hat, äußern die Autoren gerade im speziellen Fall von Methylthio eine erhebliche Skepsis im Bezug auf die Güte dieses Wertes. So wurden jeweils Abweichungen von bis zu 40% in den Geschwindigkeitskonstanten gefunden, die bei 7 Temperaturen mittels verschiedener Methoden bestimmt wurden^{8a)}. Die Autoren weisen auf den Einfluß möglicher katalytischer Faktoren hin (Hg-Dampf), die das Ergebnis verfälscht haben könnten. Darüberhinaus scheint es höchst unwahrscheinlich, daß ein Fragmentierungsprozeß, der drei freie Bruchstücke während des Zerfalls bildet, eine negative Aktivierungsentropie von -24 cal/K mol aufweist. Aus diesen Gründen sollte dem für den Methylthiosubstituenten aus dem Azoalkanzerfall abgeleiteten RSE-Wert keine große Zuverlässigkeit beigemessen werden.

Einen ähnlichen Wert wie *Timberlake* fand eine japanische Arbeitsgruppe^{8b)}, die allerdings auch mit dem gleichen System arbeitete. Auch sie schrieben dem Sauerstoff eine im Vergleich zum Schwefel viel geringere Fähigkeit zur Stabilisierung eines benachbarten radikalischen Zentrums zu. Doch auch hier wurde für die Schwefelsubstituierte Verbindung **79** im Gegensatz zu anderen Verbindungen ($R \equiv \text{CH}_2\text{Ph}$, OPh , CN), die Aktivierungsentropien um 0 cal/K mol zeigten, eine stark negative Aktivierungsentropie von $-12,6 \pm 2$ cal/K mol gefunden. Entsprechend gelten die gleichen Einwände, die gegenüber den Werten von *Timberlake* oben geäußert wurden, auch für die Werte der japanischen Arbeitsgruppe.

Wir glauben mit unserem Betrag einer radikalstabilisierenden

Wirkung der Methylthiogruppe von 6,4 kcal/mol gegenüber Methyl den ersten zuverlässigen Wert zu präsentieren, da Reaktionsablauf und kinetische Auswertung in unserem System eindeutig und unzweifelhaft sind.

Qualitativ ähnlich wie beim thermischen Zerfall von substituierten Azoalkanen finden wir in unserem System eine bessere Stabilisierungstendenz eines α -ständigen C-Radikals durch die Methylthiogruppe als durch die Methoxygruppe¹⁶⁾. Quantitativ unterscheiden sich unsere Ergebnisse von den bisher ermittelten dadurch, daß die von uns bestimmte Differenz der RSE von Methylthio und Methoxy (Δ RSE (-SCH₃/ -OCH₃)) mit 4.5 kcal/mol deutlich niedriger liegt (Δ RSE (-SCH₃/ -OCH₃) = 7.4 kcal/mol^{8b)}, 10.5 kcal/mol^{8a)}).

Die bessere α -H-Abstraktion in Ethern im Vergleich zu Sulfiden scheint wohl nicht direkt mit den Stabilitäten der entstehenden Radikale zusammenzuhängen. Gestützt wird dieser Befund durch vergleichende ESR-Studien an einigen Sauerstoff- und Schwefelsubstituierten Alkylradikalen¹⁴⁾. Unterschiede in den Hyperfeinkopplungskonstanten und g-Faktoren weisen auf eine erhöhte Delokalisierung des Elektrons in α -Thioradikalen hin. Die Rotationsbarriere im CH₃O-CH₂· Radikal wurde zu 5.3 $\pm$ 0.5 kcal/mol gemessen¹⁴⁾, während für ·CH₂-S-CH₃ aufgrund experimenteller Schwierigkeiten nur ein unterer Wert von 7.2 kcal/mol geschätzt wurde¹⁴⁾. Für +S-CH₂· und 1-Ad-S-CH₂· wurden Rotationsbarrieren von 6.1 $\pm$ 0.5 und 6.3 $\pm$ 0.2 erhalten^{14c)}. Diese neueren ESR-Werte liegen im wesentlichen in der Größenordnung unseres Wertes. Mit ihm sollte erstmals eine verlässliche Angabe für die RSE des Methylthiosubstituenten vorliegen.

4.4.3. α -Ethinyl-Radikalstabilisierungsenergie

Die Aktivierungsenthalpie für die syn $\rightarrow$ anti-Isomerisierung von 5 syn-Ethinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**s-9**) beträgt

$$\Delta H_{\ddagger 98} = 31.99 \pm 0.13 \text{ kcal/mol.}$$

Vergleich mit dem entsprechenden Wert für die 5 syn-Methylverbindung **s-3** ($\Delta H_{\ddagger 98} = 41.02 \pm 0.20$ kcal/mol)¹¹⁾ liefert eine Radikalstabilisierungsenergie der Ethinyl-Gruppe in unserem System 1 von

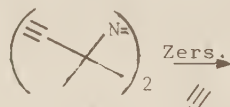
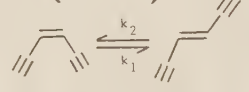
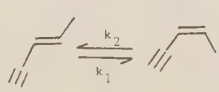
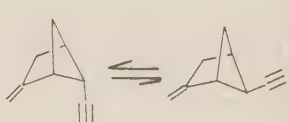
$$\text{RSE } (-\text{C}\equiv\text{CH}/-\text{CH}_3) = 9.03 \pm 0.24 \text{ kcal/mol}$$

Dieses entspricht einer Stabilisierungsenergie von

$$\text{RSE} (-\text{C}\equiv\text{CH}/-\text{H}) = 10.5 \pm 1.0 \text{ kcal/mol}$$

gegenüber Wasserstoff.

Tab.14: α -Radikalstabilisierungsenergien der Ethinylgruppe in unterschiedlichen Systemen

Reaktion	RSE(-C≡CH/CH ₃) (kcal/mol)	RSE(-C≡CH/H) (kcal/mol)	Lit.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$ $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	9.1±2.6		119-124
$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}=\text{CH}_2$	8.9±2.2		119
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$ $\text{R}\cdot + \cdot\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ $\text{R} = i-\text{C}_3\text{H}_7, i-\text{C}_4\text{H}_9$	8.83		122, 123
$(\text{CH}_3)_2\text{HC}-\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$ $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}\cdot$	11.0±2.5		124
$\text{I}\cdot + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$ $\cdot\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HI}$	4.3±1.2		125
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{e} \longrightarrow$ $\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{CH}_3 + 2\text{e}$	15.4		115
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$ $\text{CH}_3^+ + \text{C}_3\text{H}_3$	8.4		116
	7.5 ± 0.5		118
	7.2, 6.7		126
	5.9, 5.7		126
	9.0±0.2	10.5±1.0	diese Arb.

In Tabelle 14 sind die bisher in der Literatur bekannten Werte der α -Ethinyl-Radikalstabilisierungsenergie angegeben. Einem sehr hohen Wert von *Collin* und *Lossing* von 15.4 kcal/mol für die Resonanzstabilisierungsenergie des Propargylradikals¹¹⁵⁾, der durch AE (appearance energie)-Messungen des 1-Butin-Zerfalls abgeleitet wurde, stehen neuere Werte von *Sharma* und *Franklin* gegenüber¹¹⁶⁾, die nach der gleichen Methode einen kleineren Wert von 8.4 kcal/mol errechneten. Da diese massenspektroskopische Methode zur Bestimmung der Bildungswärme freier Radikale jedoch sehr hohe apparative Anforderungen zur Generierung der freien Radikale erfordert, darüberhinaus eine möglicherweise vorhandene Überschußenergie (excess energy) der Fragmente unbekannt bleibt, sollte man insbesondere dem älteren Wert sehr kritisch gegenüberstehen^{105, 117)}.

Einen ähnlich hohen Wert von 15.0 kcal/mol erbrachte der thermische Zerfall des Ethinyl-substituierten Azoalkans **80** durch *Engel*¹¹⁸⁾. Dieser sicherlich auch zu hohe Wert läßt sich vielleicht durch experimentelle Schwierigkeiten erklären. Während die verschieden substituierten Azoalkane normalerweise in Reinsubstanz untersucht wurden, mußte **80** aufgrund seiner hohen Explosivität in Lösung zersetzt werden.

Verschiedene Arbeitsgruppen¹¹⁹⁻¹²⁴⁾ bestimmten die Bildungsenthalpie des Propargylradikals. Übereinstimmend fanden alle einen Wert für die Bildungsenthalpie des Propargylradikals von $\Delta H_f^\circ(\cdot\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH}) = 81.4 \pm 2.0$ kcal/mol, aus dem eine Bindungsdissoziationsenergie für die propargylische C-H Bindung von $\text{BDE}^\circ_{298}(\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-H}) = 89.4 \pm 2$ kcal/mol berechnet wurde. Vergleich mit der $\text{BDE}^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-H})^{11, 103)} = 98.2 \pm 1.0$ kcal/mol ergibt im Mittel eine α -Radikalstabilisierungsenergie der Ethinylgruppe von $\text{RSE}(-\text{C}\equiv\text{CH/-CH}_3) = 9.1 \pm 2.6$ kcal/mol. Legt man die auf der Grundlage neuerer Bildungsenthalpien von *Doering* favorisierte Bindungsdissoziationsenergie der C-H Bindung im Ethan von $\text{BDE}^\circ_{298}(\text{C}_2\text{H}_5\text{-H})^{96)} = 100.6$ kcal/mol zugrunde, ergibt sich für die α -Radikalstabilisierungsenergie des Ethinylsubstituenten ein Wert von $\text{RSE}(-\text{C}\equiv\text{CH/-CH}_3) = 11.2 \pm 2.0$ kcal/mol. Da hier unterschiedliche Methoden (Stoßrohr,

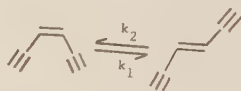
VLPP, statische Thermolyse) zur Anwendung kamen und nahezu identische Ergebnisse unabhängig voneinander erzielt wurden, sollte diesem Wert größeres Vertrauen entgegengebracht werden. Erwartungsgemäß zeigte Alkylsubstitution am Radikal^{119, 122-124)} keine nennenswerte Änderung hinsichtlich der Radikalstabilisierung.

Walsh errechnete aus der Iod-katalysierten Isomerisierung von Methylacetylen eine Resonanzstabilisierung des Propargylradikals von 4.3 ± 1.2 kcal/mol¹²⁵⁾. Dieser Wert liegt so niedrig, daß King "unerklärliche Irrtümer in Walsh's Arbeit" vermutete¹²⁰⁾.

Ebenso wie im Falle der Methylthiogruppe liefert auch hier die Iod-katalysierte Pyrolyse RSE-Werte, die sich am unteren Ende der Skala von RSE-Werten dieser Substituenten befinden. Dies könnte ganz allgemein darauf zurückzuführen sein, daß die Annahme einer Aktivierungsenergie von nahe Null für die Wasserstoffabstraktion in HJ durch die resonanzstabilisierten Radikale hier nicht mehr gegeben ist^{101d, 128)}.

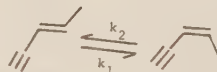
$$k_1 : \log A = 13.8; \Delta H^\ddagger = 48.1 \text{ kcal/mol}$$

$$k_{-1} : \log A = 13.8; \Delta H^\ddagger = 48.1 \quad "$$



$$k_2 : \log A = 14.3; \Delta H^\ddagger = 56.6 \text{ kcal/mol}$$

$$k_{-2} : \log A = 14.0; \Delta H^\ddagger = 55.7 \text{ kcal/mol}$$



Radikalstabilisierungsenergien der Propargylgruppe wurden auch aus der geometrischen Isomerisierung im Stoßrohr¹²⁶⁾ von Ethinylsubstituierten Ethenen abgeleitet. Aus der cis-trans Isomerisierung von Hex-2-en-1,5-diin ($\Delta H^\ddagger = 48.1$ kcal/mol) ergab sich im Vergleich mit der Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung von trans-2-Buten ($\Delta H^\ddagger = 62.5$ kcal/mol)¹²⁷⁾ ein Wert von RSE ($-C\equiv CH/-CH_3$) = 7.2 kcal/mol, gegenüber cis-2-Buten ($\Delta H^\ddagger = 61.4$ kcal/mol) resultierte RSE ($-C\equiv CH/-CH_3$) = 6.7 kcal/mol. Aus der analogen Isomerisierung von Hex-3-en-1-in (trans $\rightarrow$ cis : $\Delta H^\ddagger = 56.6$ kcal/mol; cis $\rightarrow$ trans : $\Delta H^\ddagger = 55.7$ kcal/mol)¹²⁶⁾ ergaben sich gegenüber dem gleichen Referenzsystem Werte von RSE ($-C\equiv CH/-CH_3$) = 5.9 bzw. 5.7 kcal/mol¹²⁶⁾. Um die hier erhaltenen Werte der Radikalstabilisie-

rungsenergie mit unserem Wert vergleichen zu können, müßten die konjugativen Effekte in den ungesättigten C6-Systemen berücksichtigt werden. Stellt man für diese Effekte in erster Näherung einen Wert von 3.8 kcal/mol (für diese Systeme ein sicher oberer Wert) in Rechnung, wie er von Roth und Mitarbeitern²³⁾ für das 1,3,5-Hexatriensystem berücksichtigt wurde, so ergeben sich Radikalstabilisierungsenergien für das Propargylradikal, die sehr gut mit dem von uns abgeleiteten Wert übereinstimmen.

Der auf der experimentellen Basis von nunmehr fünf Methoden (Bestimmungen von BDE durch statische Thermolyse, Stoßrohr- und VLPP-Techniken, geometrische Isomerisierung von Alkenen, Kleinringepimerisierung) abgeleitete Wert für die Ethinylstabilisierungsenergie ergibt sich im Mittel zu $\text{RSE}(-\text{C}\equiv\text{CH}/-\text{CH}_3) = 9.5 \pm 0.9$ kcal/mol und scheint damit experimentell ausreichend abgesichert zu sein.

4.4.4. α -Phenyl-Radikalstabilisierungsenergie

Aus der Differenz der Aktivierungsenthalpien für die syn $\longrightarrow$ anti-Epimerisierung von 5-Phenyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**s-10**),

$$(\Delta H_{298}^\ddagger = 29.10 \pm 0.54 \text{ kcal/mol})$$

und der entsprechenden 5-Methyl-substituierten Verbindung **s-3** ($\Delta H_{298}^\ddagger = 41.02 \pm 0.20$ kcal/mol) läßt sich eine Phenyl-Radikalstabilisierungsenergie von

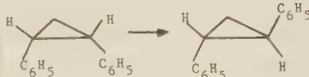
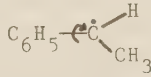
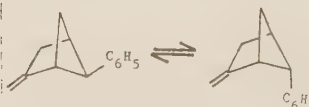
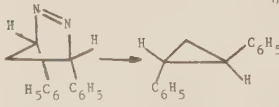
$$\text{RSE}(-\text{C}_6\text{H}_5/-\text{CH}_3) = 11.92 \pm 0.58 \text{ kcal/mol}$$

relativ zu Methyl für das System **10** ableiten. Dieses entspricht einer Stabilisierungsenergie von

$$\text{RSE}(-\text{C}_6\text{H}_5/-\text{H}) = 13.4 \pm 1.2 \text{ kcal/mol}$$

gegenüber Wasserstoff.

Tab.15: α -Radikalstabilisierungsenergien der Phenylgruppe in unterschiedlichen Systemen

Reaktion	RSE (-SCH ₃ /CH ₃) (kcal/mol)	RSE (-SCH ₃ /H) (kcal/mol)	Lit.
	12.9	15.4	129,130, 132
	13.0 $\pm$ 1.0		133
$C_6H_5-CH_2R \longrightarrow C_6H_5-CH_2\cdot + R\cdot$ $R=Br, SO_2CH_3, CH_3, C_2H_5$	13.5 $\pm$ 1.6*		136
$C_6H_5-CH_2CH(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5-CH_2\cdot$	10.1		134
$C_6H_5-CH_3 + I\cdot \longrightarrow C_6H_5-CH_2\cdot + HI$	10.3		104
$C_6H_5-CH(CH_3) + B \longrightarrow C_6H_5-\dot{C}(CH_3)_2 + HB$	10		135
$HC\equiv C-CH_2-CH_2-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-CH_2\cdot + HC\equiv C-CH_2\cdot$	10.3		121
$X-C_6H_5-\overset{\overset{R_1}{ }}{\underset{\underset{R_2}{ }}{C}}-C_6H_5-X \xrightarrow{\text{Zers.}}$	8.5 $\pm$ 1.1		137
	11.92 $\pm$ 0.58	13.4 $\pm$ 1.2	diese Arb.
	7 $\pm$ 1		139,106
$C_6H_5-CH_2-N=N-CH_2-C_6H_5 \longrightarrow N_2 + 2\cdot CH_2-C_6H_5$	8		107

*Mittelwert aus 6 unabhängigen Messungen

In Tab.15 sind die bisher in der Literatur bekannten Werte der Benzylradikalstabilisierung zusammengestellt. Bemerkenswert ist die große Zahl an Experimenten zur Bestimmung dieser Größe, die allesamt mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt wurden. Erkennbar ist eine weite Streuung der quantitativen Daten von 7 - 13.5 kcal/mol für die Phenylstabilisierungsenergie gegenüber Methyl.

Rodewald und dePuy¹²⁹⁾ untersuchten den Effekt der Phenylgruppe auf die geometrische Isomerisierung des Cyclopropan¹³⁰⁾. Aus der Racemisierung des trans-(-)-1,2 Diphenylcyclopropan (81) konnte das substituierte Trimethylen als Zwischenstufe eindeutig identifiziert werden¹³¹⁾. Durch Vergleich der Aktivierungsenergie für die geometrische Isomerisierung von cis-1,2-diphenylcyclopropan (82) ($E_a = 33.5 \pm 1.1$ kcal/mol) mit der entsprechenden Aktivierungsenergie von cis-1,2-dimethylcyclopropan (83) ($E_a = 59.4$ kcal/mol¹³²⁾), bzw. cis-1,2-Dideutero-cyclopropan (84) ($E_a = 64.2$ kcal/mol)¹³⁰⁾ kann man eine Stabilisierungsenergie von RSE ($-C_6H_5/-CH_3$) = 12.9 kcal/mol, bzw. RSE ($-C_6H_5/-H$) = 15.4 kcal/mol für die Phenylgruppe errechnen.

Die Energiebarriere der gehinderten Rotation zwischen dem Benzyli-schen- und dem Ringkohlenstoff im Benzylradikal entspricht anschaulich der Resonanzstabilisierung in diesem Radikal. Conradi¹³³⁾ bestimmte ESR-spektroskopisch diese Barriere für das α -Methylbenzylradikal zu 13.4 ± 1.0 kcal/mol. Abzüglich der Rotationsbarriere im Propylradikal von 0.42 kcal/mol^{114c)} entspricht so die zusätzliche Stabilisierung des Radikals durch die Phenylgruppe einem Wert von 13.0 ± 1.0 kcal/mol gegenüber -Methyl.

Tsang's Stoßrohrexperimente¹³⁴⁾, Golden's Iodierungsuntersuchungen, die durch neuere VLPP-Studien zum Teilschritt $R\cdot + HI \rightleftharpoons RH + I\cdot$ ergänzt wurden¹⁰⁴⁾, Meot-Ner's Protonenaffinitätsmessungen¹³⁵⁾, sowie King's VLPP Bestimmungen¹²¹⁾ lieferten übereinstimmende Bildungsenthalpien für das Benzylradikal von $\Delta H_f^\circ(Ph-CH_2\cdot) = 47 \pm 2$ kcal/mol sowie Bindungsdissoziationsenergien von BDE ($C_6H_5-CH_2-H$) = 88 ± 2 kcal/mol. Durch Vergleich mit der BDE von Ethan (C_2H_5-H) mit 98.2 ± 1.0 kcal/mol¹⁰³⁾, errechnet sich eine Resonanzstabilisierungsenergie von RSE ($-C_6H_5/-CH_3$) = 10.2 ± 2.2 kcal/mol gegenüber Methyl. Mit dem von Doering favorisierten, nach oben revidierten Wert der BDE(Et-H) = 100.6 kcal/mol ergibt sich für diese Experimente eine RSE ($-Ph/-CH_3$) = 12.6 ± 2.2 .

Ältere Untersuchungen¹³⁶⁾, die mittels Toluol bzw. Anilin als Trägergas und Wasserstoffradikalquelle im Strömungssystem durchgeführt wurden, lieferten einen Mittelwert von 13.5 ± 1.6 kcal/mol für die Benzylradikalstabilisierungsenergie gegenüber Methyl (siehe dazu auch Lit.¹⁰⁵⁾).

Rüchardt thermolysierte symmetrische Tetraalkyl-diarylethane¹³⁷⁾ und ermittelte die Wirkung der Resonanzstabilisierung in den entstehenden α, α -Dialkylbenzylradikalen durch Vergleich mit den Thermolysedaten¹³⁸⁾ der aliphatischen Cq-Cq-Reihe. Aus den Differenzen der Achsenabschnitte der beiden $\Delta G^\ddagger/H_{sp}$ -Korrelationen der aliphatisch und aromatisch substituierten Cq-Cq-Ethane ergab sich eine Abnahme der freien Aktivierungsenthalpie für die Bildung von zwei Benzylradikalen gegenüber zwei Alkylradikalen von 18.9 ± 1.6 kcal/mol. Nach Korrektur bezüglich der unterschiedlichen Aktivierungsentropien in beiden Reihen errechnete Rüchardt hieraus eine gegenüber einem tert. Alkylradikal Stabilisierung eines α, α -Dialkylbenzylradikals von RSE ($-C_6H_5/-CH_3$) = 8.4 ± 1.1 kcal/mol. Fragwürdig an dieser Methode ist sicherlich der Vergleich eines Enthalpiewertes (H_{sp}) mit einer freien Enthalpie ($\Delta G^\ddagger$), sowie die Verwendung verschiedener Kraftfelder für die Alkane und Phenylderivate.

Der thermische Zerfall der cis- und trans-3,5-Diphenyl-1-pyrazoline erbrachte durch Vergleich der Aktivierungsenthalpien mit denen der entsprechend Methyl-substituierten Vertreter, einen Wert von RSE ($-C_6H_5/-CH_3$) = 7 ± 1 kcal/mol^{139, 106)}. Da der Zerfallmechanismus, konzertierter N_2 - Austritt und Generierung eines dibenzylischen 1,3 Diradikals^{139, 106)} oder Stufenmechanismus über ein Diazenyldiradikal¹⁰⁸⁾ nicht endgültig geklärt ist, sollte der ermittelte RSE-Wert, ebenso wie der von Nelson und Bartlett aus dem thermischen Zerfall von Azodibenzyl ermittelte¹⁰⁷⁾, nur als erster Anhaltspunkt gewertet werden.

Der von uns ermittelte Wert von RSE ($-C_6H_5/-CH_3$) = 11.9 ± 0.5 kcal/mol gegenüber Methyl steht in gutem Einklang mit dem ESR-spektroskopisch bestimmten Wert.

Nimmt man die Fehlergrenzen der RSE-Werte aus den BDE-Bestimmungen^{104, 121, 134, 140)} zu ± 1.5 -2.5 kcal/mol an^{101e)}, so sind auch die in diesen Systemen recht einheitlich gefundenen Stabilisierungseffekte mit unseren Ergebnissen vergleichbar.

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmalig 5 syn- und anti-Methylthio, Ethinyl, Phenyl und Vinyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (**s**- und **a**-**8**, **9**, **10**, **11**) synthetisiert und eindeutig charakterisiert. Die Synthese von **8**, **10** und **11** erfolgte durch gekreuzte [2+2] Photocyclisierung ihrer bislang ebenfalls unbekannten, acyclischen Vorstufen, cis- und trans-1-Methylthio, 1-Phenyl- und 1-Vinyl-4-methylen-1,5-hexadienen (**31**, **28**, **29**). Erneut dargestellt wurde 5 syn- und anti-Acetyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (**s**- und **a**-**22b**), aus denen die Ethinylsubstituierten Vertreter **s**-**9** und **a**-**9** hergestellt wurden¹⁶⁾. Durch Pyrolyse von **9** im Stömungssystem konnten die acyclischen Olefine **s**-**30** und **a**-**30** erhalten werden. **s**-**11** und **a**-**11** konnten aus **s**-**9** und **a**-**9** durch selektive Hydrierung besser als durch Photocyclisierung von **c**-**29** und **t**-**29** erhalten werden.

Das thermische Verhalten der Verbindungen **8**, **9**, **10** und **11** wurde jeweils, von beiden Epimeren ausgehend, in der Gasphase untersucht. In den Fällen **8** - **10** wurde als dominierende Reaktion eine syn $\rightleftharpoons$ anti-Epimerisierung des jeweiligen Startmaterials beobachtet. Bei **11** konkurrierte die etwas schnellere Annäherung an das syn $\rightleftharpoons$ anti-Epimeren-Gleichgewicht mit der unter den experimentellen Bedingungen irreversiblen Bildung von 6-Methylenbicyclo [3.2.1] oct-2-en (**6**) und Bicyclo [4.2.1] nona-2,6-dien (**7**). **6** konnte durch präparative Thermolyse und durch eine 7-stufige Synthese dargestellt und eindeutig charakterisiert werden. Ebenso wurde **7** nach präparativer Thermolyse isoliert und zweifelsfrei charakterisiert. Zusätzlich wurde das Bicyclo [4.2.1] Gerüst durch Hydrieren von **7** und Vergleich mit dem in 4 Stufen dargestellten Bicyclo [4.2.1] nonan sichergestellt.

Eine vollständige Fragmentierung des Cyclobutanrings der substituierten Methylenbicyclohexane **1** zu den acyclischen Trienen **4** spielte bis zur Einstellung der thermischen syn-anti-Gleichgewichte in allen Fällen keine Rolle.

Für die Verbindungen **8**, **9**, **10** erfolgte die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach dem kinetischen Ansatz einer reversiblen Reaktion 1.Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten von **11** wurden zunächst bei einer Temperatur durch Simplexoptimierung angepaßt und das komplexe kinetische Schema qualitativ diskutiert.

Die aus den Temperaturabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten erhaltenen Reaktionsenthalpien ΔH_r , reflektieren direkt die Grundzustandsenergieunterschiede und können als quantitatives Maß für den relativen sterischen Anspruch der Substituenten R an C5 im System 1 angesehen werden.

Tab.16: Grundzustandsenthalpieunterschiede der jeweiligen syn-anti Epimeren

$\Delta H_r (a \rightarrow s) (-SMe)$	=	- (1.9 $\pm$ 0.4)	kcal/mol
$(-C\equiv C)$	=	- (1.1 $\pm$ 0.1)	"
$(-C_6H_5)$	=	- (1.1 $\pm$ 0.2)	"
$(-C=C)$	=	ca. - (1.2)	"

Wie erwartet, wird für alle Substituenten R das syn-Epimer als das stabilere gefunden. Diskutiert wurden nicht-bindende Wechselwirkungen zwischen dem anti-R-Substituenten und dem anti-6-Wasserstoff in 1 als Hauptgrund für die höhere Energie der anti-Epimere. In einigen Fällen wurden die experimentellen Ergebnisse mit aus Kraftfeldrechnungen erhaltenen Werte verglichen. Die durch Vergleich der Aktivierungsenthalpien der Epimerisierung von s-8, s-9 und s-10 zum jeweiligen anti-Isomer und der entsprechenden Reaktion der C5-Methylsubstituierten Verbindung als ermittelten Radikalstabilisierungsenergien (RSE) sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tab.17: α -Radikalstabilisierungsenergien der Methylthio-, Ethinyl- und Phenylgruppe im System 1

R	Verbdg.	RSE(-R/CH ₃) (kcal/mol)	RSE(-R/H) (kcal/mol)
-S-CH ₃	8	6.4 $\pm$ 0.4	7.9 $\pm$ 1.1
-C $\equiv$ CH	9	9.0 $\pm$ 0.2	10.5 $\pm$ 1.0
-C ₆ H ₅	10	11.9 $\pm$ 0.5	13.4 $\pm$ 1.2

Die in dieser Arbeit ermittelten α -Radikalstabilisierungsenergien für die untersuchten π - und Methylthiosubstituenten wurden mit auf anderen Wegen erhaltenen bekannten Daten verglichen und diskutiert.

Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß sich thermische Epimerisierungsreaktionen C5-substituierter 2-Methylenbicyclo [2.1.1] hexane gut zur Untersuchung von α -Radikalstabilisierungsenergien eignen.

6. Experimenteller Teil

6.1. Geräte und Betriebsbedingungen

6.1.1. Chromatographie

Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte: Perkin-Elmer F-20; Siemens Sichromat 3
Detektor: FID (Flammenionisationsdetektor)
Trägergas: Stickstoff, Eingangsdruck 0.5 - 2.3 kp/cm²
(Perkin Elmer F-20) bzw. 0.3 - 0.6 kp/cm²
(Siemens Sichromat3)
Nebenfluß: ca. 100 ml/min
Säulen: Glaskapillarsäulen, $\phi = 0.23$ mm

1: 80 m, OV 101	7: 50 m, OV 101
2: 88 m, CW/KOH	8: 10 m, OV 17
3: 59 m, CW/KOH	9: 7 m, Marlophen
4: 34 m, OV 17	10: 5 m, CW
5: 17 m, OV 17	11: 10 m, Marlophen
6: 56 m, TCEB	

Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Maximum der Registrierung durch den Detektor. Relative Produktausbeuten wurden aus den Flächen der GC-Peaks bestimmt, die durch folgende Integratoren ermittelt wurden: Dialog 308 Computing Integrator, Perkin Elmer Minigrator M2

Präparative Gaschromatographie (PGC)

Gerät: Varian Aerograph 90-P und 920
Trägergase: Stickstoff und Helium
Detektor: WLD (Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
Säulen: Gepackte Glassäulen, Trägermaterial Chromosorp P
60-80 mesh, $\phi_a = 1.2$ cm;

Länge und Trennphasenbelegung

A: 2 m 20 % CW 20 M	J: 2.5 m 20 % CW 20 M + KOH
B: 2.5 m 10 % SE 30	K: 4.5 m 20 % CW 20 M + KOH
C: 4.5 m 20 % SE 30	L: 1.5 m 20 % SE 52
D: 1.5 m 20 % SE 30	M: 1.2 m 20 % CW
E: 1.5 m 20 % CW 20 M	N: 4.5 m 20 % CW
F: 1.6 m 20 % CW 20 M + KOH	O: 4 m 20 % CW
G: 2.5 m 20 % CW	P: 2 m 5 % FFAP
H: 1 m 5 % SE 30	Q: 1 m 20 % CW 20 M + KOH
I: 0.5 m 10 % SE 30	R: 1.5 m 5 % FFAP

Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Beginn der Registrierung durch den Detektor

6.1.2. Spektroskopie

^1H -NMR Spektroskopie

Geräte: Varian T 60 (60 MHz)	Bruker WM-250 (250 MHz)
Bruker WP-80 (80 MHz)	Bruker AM-400 (400 MHz)

Zweidimensionale NMR-Spektren (COSY, ^1H - ^{13}C - δ,δ -Korrelation) wurden am Bruker AM 400 registriert. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten, bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) angegeben, wobei entweder TMS oder der Rest an undeutertem Lösungsmittel als interner Standard diente. Die Signalmultiplizitäten wurden durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quadruplett
quin	Quintruplett
m	Multiplett
mc	Multiplett (zentriert)
m. Fk.	mit Feinkopplung
br.	breites Signal

Kopplungskonstanten sind als scheinbare Kopplungskonstanten in Absolutwerten $|J|$ in Hz angegeben. Die Auswertung von AB-, ABX-, und ABXY-Systemen erfolgte näherungsweise mit den Regeln für Spektren 1.Ordnung.

^{13}C -NMR-Spektroskopie

Gerät: Bruker AM 400 (100.6 MHz)

Die Spektren wurden für Verbindungen mit natürlichem ^{13}C -Gehalt aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten, bezogen auf TMS angegeben, wobei das Lösungsmittel (CDCl_3 , C_6D_6) als innerer Standard diente.

IR-Spektroskopie

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 257, $4000\text{--}625\text{ cm}^{-1}$

Es sind jeweils die Lagen der intensivsten Banden angegeben. Zusätzlich werden die Banden angeführt, die für die Strukturcharakterisierung wichtig sind. Die Intensitäten für Absorption sind wie folgt bezeichnet:

w schwach

m mittel

s stark

sh kennzeichnet das Vorliegen einer Schulterbande.

Massen-Spektroskopie (MS)

Gerät: Varian MAT CH 5

6.1.3. Photolysen

Belichtungen wurden je nach Substanzmenge in Photolyseringen (Quarz) mit ca. 5 ml und 100 ml Fassungsvermögen durchgeführt. Es wurde durch einen wassergekühlten Quarzschacht belichtet. Als Photolyselampe wurde die Lampe 125 W HPK von Philips verwandt.

6.1.4. Ozonolyse

Es wurde ein Ozongenerator der Firma Fischer-Labor- und Verfahrenstechnik, Modell 501, benutzt. Das Gerät wurde bei 215 mA betrieben.

6.1.5. Strömungspyrolysen

Die zu pyrolysierende Substanz wurde durch ein Septum unter ziehendem Vakuum (0.001 mm Hg) in ein beheiztes waagerechtes Quarzrohr ($l = 50$ cm, $\varnothing = 2$ cm) gespritzt. Die entstandenen Produkte wurden in eine $N_2(l)$ -gekühlte Vorlage kondensiert. Zur Vermeidung katalytischer Effekte wurde die Apparatur bei der jeweiligen Meßtemperatur zuvor durch Passieren von $4 \times 50 \mu L$ Triethylamin, sowie $4 \times 50 \mu L$ Hexamethyldisilazan konditioniert. Nach Belüftung wurden die Produkte jeweils in $20 \mu L$ n-Heptan aufgenommen und AGC analysiert.

6.1.6. Schmelzpunktbestimmungen

Gerät: Mikroheiztisch der Firma Reichert (Kofler'sche Methode)
Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

6.1.7. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor, Ilse Beetz, Kronach, durchgeführt.

6.1.8. Kraftfeldberechnungen

Die Berechnung von Bildungsenthalpien und Molekülgeometrien erfolgte mit dem von Allinger entwickelten und von Roth ⁹⁰⁾ erweiterten MM2- Kraftfeld. Die Berechnungen wurden auf der Cyber-Großrechenanlage der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Wurden für eine Verbindung mehrere konformative Minima unterschiedlicher Energie gefunden, so wurde die Bildungsenthalpie unter Berücksichtigung jedes einzelnen Konformeren entsprechend der Boltzmann-Verteilung berechnet.

6.1.9. Thermolysen

Die Thermolysen in der Gasphase wurden in einem Warmluftthermostat mit einer Temperaturkonstanz besser $\pm 0.1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein konditionierter 20 l Rundkolben aus Pyrexglas, der über eine schmale Glasrohrleitung durch ein Loch im Deckel des Thermostaten über ein Vakuum-Linien-System mit einem Pumpenstand (PD 170 Leybold-Heraeus) verbunden war. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelements gegen Eis/Wasser gemessen, dessen eines Ende über eine Tasche in der Mitte des 20 l Rundkolbens angebracht war. Die Thermospannung wurde mit einem Präzisionsdigitalmeter der Firma Yokogawa Electr. Works (Typ 2501) gemessen. Die Druckmessung erfolgte mit dem Thermovac TM 230 (Leybold-Heraeus).

Die Probeneingabe und -entnahme erfolgte im Vakuum. Zur Probeneingabe wurde die zu thermolysierende Substanz in einer auf -198°C abgekühlten Schliffampulle vorgelegt, die über einen 1 l Rundkolben mit dem Leitungssystem verbunden war. Das Leitungssystem, sowie der 1l Rundkolben mit Ampulle wurde evakuiert (besser 10^{-3} Torr). Nach Schließen des Verbindungshahnes zwischen 1l Rundkolben und Leitungssystem wurde die Substanz aus der Schliffampulle in den auf -198°C abgekühlten 1l Rundkolben kondensiert. Nach Schließen des Verbindungshahnes zwischen Leitungssystem und Pumpenstand wurde die Probe in das Leitungssystem expandiert. Die Probeneingabe erfolgte durch Öffnen des Hahnes zum Reaktionsgefäß, der solange geöffnet blieb, bis der Druckausgleich stattgefunden hatte. Als Thermolysestartzeit wurde das Öffnen des Hahnes zum Reaktionsgefäß gewählt. Die nach Schließen des Reaktionsgefäßes im Leitungssystem verbliebene Substanz wurde über den 1 l Rundkolben in die Schliffampulle einkondensiert und nach Aufnahme in Lösungsmittel als Thermolysenullprobe ($t=0$ min) AGC analysiert.

Bei der Probenentnahme wurde das Reaktionsgefäß solange geöffnet, bis kein Druckanstieg mehr zu beobachten war; dann wurde der Reaktionskolben wieder verschlossen. Die in der Linie und dem 1l Rundkolben befindliche Substanz wurde in den Kolben rückkondensiert. Der Hahn zur Linie wurde geschlossen und die Substanz wurde in eine Schliffampulle überkondensiert, mit Lösungsmittel aufgenommen und gaschromatographisch analysiert.

6.2. Synthese und Thermolyse von 5 syn- und anti- Methylthio-2 - methylenbicyclo[2.1.1] hexan (s-8 und a-8)

6.2.1. Chlormethylmethylsulfid (52)^{66,67)}

A(nach Lit.⁶⁶⁾)

Ein 500 ml Dreihalskolben wurde mit KPG-Rührer, Tropftrichter und CO₂-Kühler, sowie Gaseinleitungsrohr und Blasenähler ausgerüstet. Blasenähler und Rückflußkühler wurden mit einem CaCl₂ enthaltenden Trockenrohr verbunden. Nachdem die Apparatur unter N₂ ausgeflammt worden war, gab man 50.0 g (0.81 mol, 59 ml) Dimethylsulfid in den Kolben. 115.0 g (0.97 mol, 70 ml) Thionylchlorid wurden innerhalb 90 min bei Raumtemp. zugetropft. Die Temperatur wurde auf 95°C erhöht und so lange beibehalten, bis die HCl- und SO₂- Entwicklung aufhörte (4h). Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 0°C gekühlt und das flüssige Produkt vom Schwefel durch Dekantieren getrennt. Das so erhaltene Rohprodukt zeigte in seinem ¹H-NMR-Spektrum nahezu reines Produkt an.

Ausb.: 75.0 g (0.77 mol) 97.2 % d. Th.

Lit.⁶⁶⁾: 75.0 % d. Th.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, TMS ext.) (vgl. Lit.^{66b)})

Chlormethylmethylsulfid

δ(ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.31	s	3	-S-CH ₃
4.62	s	2	-S-CH ₂ Cl

B.(nach Lit.⁶⁷⁾)

In ein Gemisch aus 18.0 g (0.37 mol, 21 ml) Methylmercaptan (Methanthiol) und 11.0 g (0.26 mol) Paraformaldehyd wurde bei -15°C unter Rühren (KPG-Rührer) trockner HCl (über H₂SO₄) eingeleitet und darauf geachtet, daß die Temperatur des Gemisches nicht über -5°C anstieg (durch Beendigung der HCl-Einleitung). Nach 6h war die Umsetzung beendet, da sich fast aller Paraformaldehyd gelöst hatte und kein HCl mehr aufgenommen wurde. Nach Zugabe von festem CaCl₂

wurde in einem mit einer Kapillare verschlossenen Kolben 24 h stehengelassen. Nach Zugabe von CH_2Cl_2 wurde filtriert und von der CH_2Cl_2 -Lösung nach erneutem Trocknen über CaCl_2 über eine Kolonne das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde unter Feuchtigkeitsausschluß fraktioniert.

Ausbeute: 31.0 g Gemisch

laut $^1\text{H-NMR}$ -Integration: 55% $\text{ClCH}_2\text{-S-CH}_3$ = 17.1 g (0.18 mol) und
45% $(\text{CH}_3\text{-S})_2\text{CH}_2$ = 13.9 g (0.13 mol) d.h.
68% an Chlormethylmethylsulfid
Lit.⁶⁷⁾: 43%

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS ext) Dimethylthiomethan (vgl. Lit.⁶⁷⁾)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.12	s	6	-S-CH ₃
3.55	s	2	-S-CH ₂ -S-

IR (Film) (vgl. Lit.⁶⁷⁾) u.a.: 2980 m, 2920 s, 2860 m, 2830 m,
(C-H); 1420 s, (Alkane); 1315 w;
200 s, (C-S); 985 m; 960 m; 805 m;
745 s, (CH₃-S); 690 s cm^{-1} .

6.2.2. Methylthiomethyltriphenylphosphoniumchlorid (53)

Eine Lösung von 60.3 g (0.230 mol) Triphenylphosphin und 25.97 g (0.270 mol) Chlormethylmethyl-sulfid (52) in 100 ml abs. Benzol wurde 30 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte das Phosphoniumsalz abgesaugt werden. Es wurde mit kaltem Aceton gewaschen und aus Essigester/Chloroform 2:1 umkristallisiert.

Ausb.: 81.5 g (0.227 mol) (98% d. Th.)

Lit.⁶⁹⁾: 77% d. Th.

Schmp.: 220°C

Lit.⁶⁹⁾: Schmp. 220-222°C

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS ext) $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{SCH}_3] \text{Cl}^-$

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.18	d	3	$-\text{S}-\text{CH}_3$; $J_d = 1.5 \text{ Hz}$
5.36	d	2	$-\text{P}-\text{CH}_2$; $J_{\text{P}, \text{CH}_2} = 8 \text{ Hz}$
7.40-8.09	m	15	aromat.

6.2.3. 3-Methylen-4-pentenol(43)

3.2 g (0.13 mol) Mg, sowie 80 ml THF (trocken) wurden in einen 250 ml Dreihalskolben vorgelegt. Ein Chloropren/Toluol-Gemisch (22 ml) wurde der Lösung hinzugefügt (Gemisch = 50 : 50 ; 11 ml Chloropren = 10.56 g = 0.12 mol). Die Mischung wurde auf 60°C erwärmt und die Reaktion durch Zugabe einer Spur I_2 , sowie ZnCl_2 gestartet. Nach heftigem Reaktionsverlauf wurde 2 h am Rückfluß gekocht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Mischung wurde nun auf -75°C gekühlt und 5.28 g (= 0.12 mol = 6 ml) Ethylenoxyd in 10 ml THF auf einmal zugeschüttet. Die Lösung ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und über Nacht rühren. Unter Eiskühlung wurde gesättigte NH_4Cl -Lösung zugetropft. Das Gemisch wurde über Celite gefiltert und das Filtrat mit Ether extrahiert. Die Etherlösung wurde gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und der Alkohol konnte im Vakuum destilliert werden.

Ausb.: 7.4 g (63% d. Th.)

Sdp. $60^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$

Lit.^(9a): 50% d.Th; Sdp. $68^\circ\text{C}/23 \text{ Torr}$

Eine kleine Probe wurde PGC gereinigt

PGC: Säule A, 100°C , 110 ml N_2/min , $t_R = 18 \text{ min}$

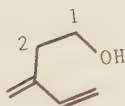
Säule B, 80°C , 100 ml N_2/min , $t_R = 21.6 \text{ min}$

Säule C, 120°C , 100 ml N_2/min , $t_R = 23 \text{ min}$

AGC: Säule 1, 110°C , $t_R = 898 \text{ sec}$, 99.2% Reinheit

Säule 2, 80°C , $t_R = 3178 \text{ sec}$

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.41	s(br)	1	-OH
2.45	t	2	2-H ₂ , $J_{2,1}=6.2\text{Hz}$
3.70	t	2	1-H ₂ , $J_{1,2}=6.2\text{Hz}$
4.93-5.33	komplex	4	5-H ₂ , 6-H ₂
6.35	dd	1	4-H, $J_{4,5Z}=17\text{Hz}$ $J_{4,5E}=11\text{Hz}$

IR (Film): u.a. 3150 - 3600 s (-OH ass.); 3080 m (=CH);
2940 s (CH); 2870 s; 1590 s (Dien);
1040 s; 990 s; 895 s ($\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z (%) = 98 (11, M^+), 83 (30, M^+-CH_3), 70 (26, $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_4$), 69 (82 $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$), 67 (98, $\text{M}^+-\text{H}_2\text{C}=\text{OH}$),
55 (33, $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$), 53 (65), 43 (33, CH_3-CO^+),
41 (100, C_3H_5^+), 38 (79.).

6.2.4. 3-Methylen-4-pentenal (45)¹²⁾

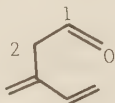
In einen ausgeheizten, mit N_2 gespülten 250 ml Dreihalskolben wurden 1.7 g (61.8 mmol) frisch hergestelltes $\text{PCC}^{91)}$ in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert. 3.0 g (30.6 mmol) Alkohol **43** wurden in einer Portion der Lösung bei Raumtemp. zugefügt. Unter mäßiger Erwärmung verfärbte sich die Lösung dunkel und es schied sich allmählich das schwarze, unlösliche, reduzierte Reagens ab. Nach insgesamt 2 stdg. Rühren wurde mit trockenem Ether (150 ml) verdünnt und vom schwarzen Feststoff dekantiert. Die so erhaltene Lösung wurde zur Reinigung über eine mit Florisil beschickte Säule ($l=20\text{cm}, \phi=2.5\text{cm}$) gegeben. Schließlich wurde das Lösungsmittelgemisch abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert.

Ausb.: 2.5 g (85% d.Th.)

AGC: Säule 1, 110°C, t_R = 803 sec

PGC: Säule D, 70°C, 110 ml N₂/min, t_R = 6.5 min

¹H-NMR (60 MHz, (CCl₄) (vergl.Lit.^{59,16})



δ(ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.00	d(br)	2	2-H ₂ ; J=2.5 Hz
4.75-5.25	komplex	4	5-H ₂ ; 6-H ₂
6.20	dd	1	4-H; J _{4,5Z} =18 Hz J _{4,5E} =10 Hz
9.40	t	1	-CHO; J=3 Hz

6.2.5. cis- und trans-1-Methylthio-4-methylen-1,5-hexadien(c-31 und t-31)

Zu einer bei Raumtemp. unter N₂- Atmosphäre gerührten Suspension von 25.3 g (0.073 mol) Wittig-Salz **53** in 250 ml abs. Ether wurden 46 ml n-BuLi-Lsg. (1.6 M in n-Hexan) langsam durch ein Septum injiziert. Der Ether erhitzte sich dabei zum Sieden. Man ließ 30 min nachrühren und injizierte schließlich 7.0 g (0.073 mol) Aldehyd **45** in die Lösung. Jede Zugabe wurde von einer Farbänderung begleitet. Sie führte von weiß über gelb nach dunkelbraun. Über Nacht wurde am Rückfluß gekocht. Man ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemp. abkühlen, filtrierte, destillierte den Ether ab und destillierte den Rückstand kurzweg. Das Isomerenverhältnis zwischen c-31 und t-31 betrug 57 : 43.

AGC: Säule 3, 100°C, t_R (c-31) = 1356 sec, t_R (t-31) = 1560 sec

Säule 1, 110°C, t_R (c-31) = 2406 sec, t_R (t-31) = 2576 sec

Die Isomere wurden PGC getrennt.

PGC: Säule B, 100°C, 150 ml He/min,

t_R (c-31) : 43.2 min, t_R (t-31) : 49.2 min

Die cis-Verbindung (**c-31**) wurde zweimal auf der Säule B und ein drittes Mal auf Säule E getrennt.

PGC: Säule E, 140°C, 110 ml N₂/min

t_R (**c-31**) : 25 min;

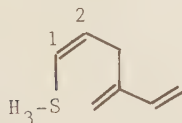
Nach zweimaliger Trennung war **c-31** laut AGC 92.9% rein, (Säule 1, 110°C) während eine dritte Trennung sie auf 99.2% Reinheit steigerte.

AGC: Säule 1, 110°C, t_R (**c-31**) = 2351 sec, 99.23% Reinheit

Säule 4, 100°C, t_R (**c-31**) = 3205 sec, 97.97% Reinheit

Säule 2, 100°C, t_R (**c-31**) = 1360 sec, 98.96% Reinheit

cis-1-Methylthio-4-methylen-1,5-hexadien(**c-31**)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Signal-form	Prot.-zahl*	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung **
2.28	s	3	-S-CH ₃	1.)
3.01	d(br)	2	3-H ₂ ; ³ J _{3,2} =7.1Hz (br)aus allyl.Koppl. m.7-H ₂ und 1-H.	2.)
5.02	s m.Fk.	2	7-H ₂	3.)
5.08	d	1	6-EH; ³ J _{6E,5} =10.8Hz	4.)
5.28	d	1	6-ZH; ³ J _{6Z,5} =17.5Hz	5.)
5.58	dt	1	2-H; ³ J _{2,1} =9.3Hz, ³ J _{2,3} =7.1Hz	6.)
5.98	dt	1	1-H; ³ J _{1,2} =9.3Hz ⁵ J _{1,3} =1.5Hz	7.)
6.39	dd	1	5-H; ³ J _{5,6Z} =17.5Hz ³ J _{5,6E} =10.8Hz	8.)

* Die Integration erfolgte über das 80 MHz Spektrum

** u.a.: COSY

- 1) ergibt kein Kreuzsignal
 - 2) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 5.58$ ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 5.98$ und 5.02 ppm.
 - 3) kl. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 3.01$ ppm.
 - 4) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 6.39$ ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 5.28$ ppm.
 - 5) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 6.39$ ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 5.08$ ppm.
 - 6) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 5.98$ ppm, sowie bei $\delta = 3.01$ ppm.
 - 7) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 5.58$ ppm, sowie bei $\delta = 3.01$ ppm.
 - 8) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei $\delta = 5.08$ und 5.28 ppm.
- $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
17.05	-S-CH ₃	CH ₃
31.52	C-3	CH ₂
113.91	C-6	CH ₂
116.43	C-7	CH ₂
126.32	C-2*	CH
128.02	C-5*	CH
138.48	C-1	CH
144.32	C-4	Cq

* Zuordnung unsicher

IR (CDCl_3) u.a.: 3085 m, 3005 m (=CH); 2985 s, 2925 s, 2875 m (CH); 1710 m; 1595 s (C=C); 1425 m; 1345 m; 1315 m; 1260 s; 1220 m cm^{-1} .

MS (70 eV): m/Z (%) = 140 (10, M^+), 125 (15, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$) 97 (15, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$), 93 (58, $\text{M}^+ - [\text{H}_2\text{C}=\text{S}-\text{H}]$), 92 (52, $\text{M}^+ - [\text{CH}_3-\text{SH}]$), 91 (100, C_7H_7^+), 87 (29); 79 (33, $\text{M}^+ - [\text{H}_2\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3]$), 77 (53), 65 (18), 61 (22, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3$), 53 (15), 45 (30), 41 (17, C_3H_5^+), 39 (16, C_3H_3^+).

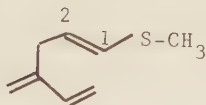
Elementaranalyse: Ber.: C 68.51 H 8.63
 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}$ (140.25) Gef.: C 68.52 H 8.65

trans -1-Methylthio-4-methylen-1.5-hexadien (**t-31**)

Nach zweimaligem Trennen auf Säule B, 100°C ergab sich:

AGC: Säule 4, 100°C, t_R (**t-31**): 3712 sec. (98.9% rein)
 Säule 1, 100°C, t_R (**t-31**): 3431 sec. (96.5% rein) (0.8% **c-31**)
 Säule 4, 100°C t_R (**t-31**): 1556 sec. (96.2% rein)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.24	s	3	-S-CH ₃
2.99	d	2	3-H ₂ ; $^3J_{3,2} = 7.0$ Hz
5.00	s(br)	1	7-H
5.05	s(br)	1	7-H
5.06	d	1	6-EH; $^3J_{6E,5} = 10.8$ Hz
5.22	d	1	6-ZH; $^3J_{6Z,5} = 17.5$ Hz
5.48	dt	1	2-H; $^3J_{2,1} = 15.0$ Hz; $^3J_{2,3} = 7.0$ Hz
6.03	d("dt")	1	1-H; $^3J_{1,2} = 15.0$ Hz; $^5J_{1,3} \approx 0.8$ Hz
6.39	dd	1	5-H; $^3J_{5,6Z} = 17.5$ Hz; $^3J_{5,6E} = 10.8$ Hz

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
14.94	-S-CH ₃	CH ₃
34.98	C-3	CH ₂
113.81	C-6	CH ₂
116.78	C-7	CH ₂
123.85	C-2*	CH
125.58	C-5*	CH
138.39	C-1	CH
144.61	C-4	Cq

* Zuordnung unsicher

IR (CDCl_3) u.a.: 3090 m, 3025 w, 3005 m (=CH₂); 2975 s, 2920 s,
2875 m (C-H); 1720 m, 1595 s (C=C); 1435 m;
1425 m, 990 cm^{-1} .

MS (70eV) : m/e (%) = 140 (33, M⁺), 125 (26, M⁺-CH₃), 93 (72, M⁺-[CH₃-S⁺]), 92 (62, M⁺-[CH₃-SH]); 91 (100, C₇H₇⁺), 87 (58), 79 (46, M⁺-[H₂C=S-CH₃]), 77 (66), 61 (38, H₂C=S-CH₃), 45 (74), 41 (51) C₃H₅⁺, 39 (54, C₃H₃⁺)

Elementaranalyse:

C₈H₁₂S (140 243) Ber.: C 68.51 H 8.62
Gef.: C 67.00 H 8.42

6.2.6. syn- und anti-5-Methylthio-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-8 und a-8)

Eine 0.5%ige Lösung der offenkettigen Isomere c-31 und t-31 in Aceton wurde im 5 ml-Photolysering belichtet. Der Photolyseverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt.

AGC : Säule 1, 110°C

Tabelle 18 gibt einen charakteristischen Photolyseverlauf einer 0.5%igen Lösung im 5 ml-Ring wieder.

Tab. 18: Photocyclisierung von c-31 und t-31 in Aceton

Verbdg t (min)	a-8	s-8	c-31	t-31
t _g in s	2180	2214	2337	2504
0	--	--	41.75	58.25
40	5.08 (11.55)	38.94 (88.45)	24.90 (44.49)	31.08 (55.51)
52	5.32 (10.01)	47.86 (89.99)	20.75 (44.32)	26.07 (55.68)
60	5.42 (9.54)	51.41 (90.46)	18.86 (43.70)	24.30 (56.30)
73	6.75 (10.08)	60.24 (89.92)	14.54 (44.03)	18.48 (55.97)
78	7.20 (10.32)	62.61 (89.68)	13.45 (44.45)	16.73 (55.44)
85	7.43 (9.86)	68.01 (90.14)	10.54 (42.91)	14.02 (57.09)
88	8.15 (10.20)	71.72 (89.80)	9.49 (47.17)	10.63 (52.83)
105	9.81 (10.29)	85.53 (89.71)	2.16 (46.35)	2.50 (53.65)

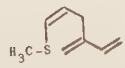
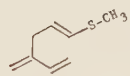


Tabelle 19 gibt einen charakteristischen Photolyseverlauf einer 0.2%igen Lösung in Aceton im 100 ml-Ring wieder.

Tab.19: Photocyclisierung von **c-31** und **t-31** in Aceton

Verbdg t _{tr} in s (min)	a-8	s-8	c-31	t-31
	2180	2214	2337	2504
0	--	--	56.08	43.92
20	2.32 (10.22)*	20.36 (89.78)	33.02 (42.71)*	44.30 (57.29)
50	6.00 (11.69)	45.36 (88.31)	21.83 (44.89)	26.81 (55.10)
70	6.68 (11.10)	53.54 (88.90)	17.89 (44.99)	21.88 (55.01)
120	10.18 (10.77)	84.35 (89.23)	2.66 (48.56)	2.81 (51.44)

* In Klammern sind **a-8** und **s-8** bzw. **c-31** und **t-31** jeweils gleich 100% gesetzt.

Das Lösungsmittel wurde langsam abdestilliert und der Rückstand im Vakuum kurzwegdestilliert. Die Epimere konnten PGC getrennt werden.

PGC : Säule F, 100°C, 140 ml He/min

t_R (**a-8**) : 46.5 min; t_R (**s-8**) : 58.5 min

Säule B, 100°C, 150 ml He/min

Die Isomere können hier voneinander nicht getrennt werden, beide können jedoch von anderen in der Lösung vorhandenen Verunreinigungen getrennt werden.

t_R (**a-8** und **s-8**) : 24.9 min

Säule G, 100°C, 150 ml He/min

t_R (**a-8**) : 102 min ; t_R (**s-8**) : 126 min

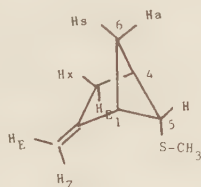
Nach einmaligem Trennen auf der CW-Säule konnte das anti-Isomer nur zu 94.60% rein erhalten werden (5.40% syn-Isomer), während das syn-Isomer nur 89.05% sauber erhalten wurde (10.95% anti-Isomer). Um die Substanzen isomerenfrei zu erhalten, wurden sie zuerst auf der Siedepunktsäule von anderen Verbindungen, dann zweimal auf einer polaren Säule von einander getrennt.

AGC: Säule 1, 100°C
 t_R (s-8) : 2935 sec. (99.82% rein)
 t_R (a-8) bei 80°C : 5721 sec. (94.03% rein)

Säule 4, 100°C
 t_R (s-8) : 3036 sec. (99.89% rein)
 t_R (a-8) : 2655 sec (97.07% rein)

Säule 3, 70°C
 t_R (a-8) : 2518 sec. (> 99% rein)

5 syn-Methylthio-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-8)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.28	d	1	6s-H; $^2J_{6s,6a} = 7.0$ Hz
1.65	dq	1	6a-H; $^2J_{6a,6s} = 7.0$ Hz $^3J_{6a,4} = ^3J_{6a,1} = ^4J_{6a,3n} = 3.0$ Hz
1.97	s	3	-S-CH ₃
2.10	d(≈quin) AB-System	1	3x-H; $^2J_{3x,n} = 14.0$ Hz $^3J_{3x,4} \approx ^4J_{3x,7z} \approx$ $^4J_{3x,7e} \approx ^4J_{3x,5} \approx 1.7$ Hz
2.37	d(≈hex)	1	3n-H; $^2J_{3n,3x} = 14.0$ Hz, $^3J_{3n,4} \approx ^4J_{3n,7e} \approx$ $^4J_{3n,6a} \approx ^4J_{3n,7z} = 1.5$ Hz
2.61	dm(13L)	1	4-H; $^4J_{4,1} = 6.5$ Hz; $J \approx 1.3$ Hz
2.98	dt	1	1-H; $^4J_{1,4} = 6.5$ Hz; $^3J_{1,5} = ^3J_{1,6a} = 2.5$ Hz
3.02	q	1	5a-H; $^3J_{5a,1} = ^3J_{5a,4} =$ $^4J_{5a,3x} = 2.2$ Hz
4.84	s(br)	1	7-H ₂
5.04	s m.Fk. (≈quin)	1	

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
14.49	-S-CH ₃	CH ₃
31.31	C-3	CH ₂
37.89	C-6	CH ₂
41.23	C-4	CH
53.96	*C-5	CH
53.99	*C-1	CH
103.81	C-7	CH ₂
149.60	C-2	Cq

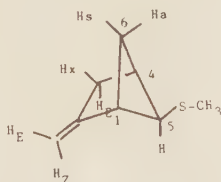
* Zuordnung unsicher

IR (CDCl_3) u.a.: 3075 m, 3000 s, ($=\text{CH}_2$); 2980 s, 2950 s, 2920s, 2875 s, (C-H); 1665 s (C=C), 1430 s, 1280 s, 1270 s, 1225 m, 1195 m, 1140 s, 1125 s, 1030 m cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z (%) = 140 (30, M^+), 125 (36, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 97 (20, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}^+$), 93 (73, $\text{M}^+ - [\text{CH}_2=\text{S}-\text{H}]$), 92 (60, $\text{M}^+ - [\text{CH}_3-\text{S}-\text{H}]$), 91 (100, C_7H_7^+) 87 (21), 79 (44, $\text{M}^+ - [\text{C}_2\text{H}_5\text{S}]$), 77 (66), 65 (25), 61 (38, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}-\text{CH}_3$), 45 (35), 41 (57, C_3H_5^+), 39 (49, C_3H_3^+).

Elementaranalyse:	Ber.: C 68.51	H 8.63
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}$ (140.243)	Gef.: C 68.61	H 8.57

5 anti-Methylthio-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (a-8)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Signal-form	Prot.-zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung*
1.30	t	1	6s-H; ² J _{6s, 6a} = ⁴ J _{6s, 5s} = 7.2 Hz	1.)
2.07	s	3	-S-CH ₃	2.)
2.26	dm	1	3n-H; ² J _{3n, 3x} = 14.0 Hz ³ J _{3n, 4} ≈ ⁴ J _{3n, 7} ≈ ⁴ J _{3n, 7z} ≈ ⁴ J _{3n, 6a} ≈ < 2 Hz	3.)
2.35	d"q"	1	3x-H; ² J _{3x, 3n} = 14.0 Hz ³ J _{3x, 4} ≈ ⁴ J _{3x, 7E} ≈ ⁴ J _{3x, 7z} ≈ 2 Hz	4.)
2.49	dm	1	4-H; ⁴ J _{4, 1} = 6.5 Hz ; ³ J _{4, 6a} ≈ ³ J _{4, 3x} ≈ ³ J _{4, 3n} = 1.5 Hz	5.)
2.77	dq	1	6a-H; ² J _{6a, 6s} = 7.2 Hz ⁴ J _{6a, 3n} ≈ ³ J _{6a, 4} ≈ ³ J _{6a, 1} = 3 Hz	6.)
2.79	d	1	5s-H; ⁴ J _{5s, 6s} = 7.2 Hz	7.)
2.86	dd	1	1-H; ⁴ J _{1, 4} = 6.5 Hz ³ J _{1, 6a} = 2.5 Hz	8.)
4.70	s(br)	1	7-H ₂	9.)
5.00	s m.Fk.	1		10.)

*u.a.: COSY

- 1.) großes Kreuzsignal mit Signal bei δ = 2.77 und 2.79 ppm
- 2.) kein Kreuzsign.
- 3.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.35 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.77, 4.70 und 5.00 ppm.
- 4.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.26 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 4.70 und 5.00 ppm (und δ = 2.49)
- 5.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.86 ppm, sowie bei δ = 2.77 ppm.
- 6.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 1.30 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.26, 2.49 und 2.86 ppm.
- 7.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 1.30 ppm.
- 8.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.49 und 2.77 ppm.
- 9.) kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.26, 2.35 und 5.00 ppm.
- 10.) kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.26, 2.35 und 4.70 ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
15.36	-S-CH ₃	CH ₃
35.46	$^{\circ}\text{C}$ -3	CH ₂
39.37	$^{\circ}\text{C}$ -6	CH ₂
42.04	*C-4	CH
54.40	*C-5	CH
59.34	C-1	CH
101.59	C-7	CH ₂
151.0	C-2	Cq

°, * Zuordnung unsicher

IR (CDCl_3) u.a.: 3075 w (=CH₂); 2980 s, 2960 s, 2920 s, 2875 m (C-H); 1705 m; 1670 m (C=C); 1600 w; 1430 m; 1290 w; 1260 s cm^{-1} .

GC/MS (70 eV): m/e (%): 140 (4, M⁺), 125 (13, M⁺-CH₃), 97 (16, C₅H₅S⁺), 93 (54, M⁺-[CH₃S]), 92 (53, M⁺-[CH₃-S-H]), 91 (100, C₇H₇⁺), 87 (22), 79 (59, M⁺-[C₂H₅S]), 77 (65), 65 (26), 61 (48, H₂C=S-CH₃), 53 (18), 51 (16), 45 (42), 41 (40, C₃H₅⁺), 39 (40, C₃H₃⁺).

Elementaranalyse: Ber.: C 68.51 H 8.62
C₈H₁₂S (140.243) Gef.: C 68.61 H 8.61

Alternativer Syntheseweg zu s-8 und a-8

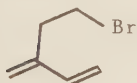
6.2.7. 5-Brom-3-methylen-1-penten (44)

4.0 g (40.8 mmol) des Alkohols **43** wurden tropfenweise in einen mit 180 ml abs. Ether und 3.68 g (13.6 mmol) PBr_3 gefüllten, ausgeheizten und mit N_2 gespülten, bei 0°C gekühlten Kolben zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h gerührt und dann in Eiswasser geschüttet. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase mit Ether noch zweimal extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt kurzweg übergezogen. Bei der fraktionierten Destillation bei 5 Torr zersetzte sich das Bromid schlagartig unter Entwicklung brauner Dämpfe bei einer Kolbeninnentemperatur von 140°C .

Laut AGC (Säule 1, 110°C ; t_R (**44**) : 1104 sec.) verlief die Umsetzung nahezu quantitativ. Das kurzweg destillierte Rohprodukt wurde zur weiteren Umsetzung des Bromids **44** PGC gereinigt.

PGC: Säule D, 80°C , 100 ml N_2/min , t_R (**44**) : 22 min.

Nach einmaligem Trennen war das Bromid **44** 96.1% rein. Eine kleine Probe wurde für das Spektrum zweimal abgetrennt und erreichte eine Reinheit > 99%.



$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.80	"t m.Fk." dd u. ddm.Fk.	2	4-H ₂ ; $^3J_{4,5}=6.9;0.8$ Hz u. 7.2;1.0 Hz
3.51	"t m.Fk." dd u. dd	2	5-H ₂ ; $^3J_{5,4}=7.2;1.2$ Hz u. 6.9;0.8 Hz
5.00-5.20	komplex	(3)	6-H ₂ , 1E-H;
5.23	d m.Fk.	4 (1)	1Z-H; $^3J_{1Z,2}=17.6$ Hz (teilw. verdeckt durch kompl. Multiplett zw. 5.0 u. 5.2 ppm)
6.40	dd m.Fk. "t"	1	2-H; $^3J_{2,1Z}=17.6$ Hz $^3J_{2,1E}=10.9$ Hz

6.2.8. cis- und trans-1-Methylthio-4-methylen-1,5-hexadien (c-31, t-31)

Nachdem die Umsetzung des Carbanions von Methyl-methylthio-methylsulfoxid (48) (Fluka), generiert mit verschiedenen Basen (NaH, THF; n-BuLi, HMPTA)⁶⁴⁾ mit dem Bromid 44 nicht erfolgte, wurde die Reaktion zunächst mit 1-Brombutan und verschiedenen Basen-Lösungsmittel-Paaren erprobt. Als erfolgreich erwies sich schließlich das System n-BuLi in n-Hexan-Lösung |THF| Diethylamin. Cis- und trans-1-Methylthio-1-penten erhielt man aus dem gebildeten Methyl-(1-methylthiopentyl-)sulfoxid durch Refluxieren über Nacht in Toluol. Beide Isomere konnten nach PGC-Trennung ¹H-NMR-spektroskopisch einwandfrei identifiziert werden. Die gleiche Methode führte auch mit dem Bromid 44 zum gewünschten Erfolg:

Vorgelegt wurden 2.27 ml (3.63 mmol) einer Lösung von n-BuLi in n-Hexan (1.6 molar) in 10 ml THF. Durch ein Septum wurden 0.29 ml (2.8 mmol) Diethylamin in den Kolben injiziert was eine leichte Erwärmung hervorrief. Nach 15 min wurden 0.28 ml (2.7 mmol) Methyl-methylthiomethyl-sulfoxid (48) bei Raumtemp. der Reaktionsmischung zugeführt. Man ließ 2 h rühren.

Die Lösung wurde auf -70°C gekühlt und 0.68 g (3.36 mmol) Bromid 44 (80% rein) in 2 ml THF in die Lösung injiziert. Nachdem auf Raumtemp. erwärmt worden war, ließ man die Reaktionsmischung über Nacht rühren. Dann wurden 10 ml Wasser zugegeben und die wäßr. Phase viermal mit 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der verbleibende Rückstand der Methylthio-methylsulfoxide wurde mit Toluol verdünnt und über Nacht am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert und der Rückstand kurzweg übergezogen. Laut AGC (Säule 1, 110°C) bestand das Substanzgemisch neben Toluol im wesentlichen aus vier Substanzen:

t_R(44) :1088 sec. (40.6% nicht umgesetztes Bromid)
t_R(?) :1494 sec. (10.4% einer nicht aufgeklärten Verbindung)
t_R(c-31):2299 sec. (15.9%)
t_R(t-31):2462 sec. (26.8%)

Während sich bei der Darstellung von c-31 und t-31 durch Wittig-Reaktion ein leichter Überschuß des cis-Isomer c-31 im Vergleich zur trans-Verbindung t-31 ergab, wurde hier t-31 bevorzugt gebildet: t-31/c-31 = 63/37.

6.2.9. 4-Methylen-5-hexenal (32)³⁴⁾

In eine auf -70°C gekühlte Lösung von 35 ml (28.03 g, 185 mmol) β -Myrcen *(3-Methylen-7-methyl-1,6-octadien) in 100 ml Methanol wurden während 7.5 h 8.3 g (185 mmol) Ozon eingeleitet.** Die noch kalte Lösung wurde kurz mit Sauerstoff durchspült und dann mit 19.0 g (24 ml, 306 mmol) Dimethylsulfid versetzt. Nach der stark exothermen Reduktion ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen und engte es am Rotationsverdampfer (Bad 30°C) auf ca.1/3 des Volumens ein. Der Rückstand wurde in 50 ml Ether aufgenommen, zweimal mit je 50 ml H₂O gewaschen und dann über MgSO₄ getrocknet. Der Ether wurde vorsichtig abgesaugt, der Rückstand kurzweg destilliert. (Bei fraktionierter Destillation im Vakuum polymerisierte ein größerer Anteil an Produkt.)

Fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonne ergab:

Fraktion 1: Sdp. bis 70°C /30 Torr	0.2 g	laut AGC 46.4%
Fraktion 2: Sdp. 70-75°C /30 Torr	13.9 g	52.3%
Fraktion 3: Sdp. >75°C /30 Torr	0.8 g	55.5%

Der Rest ist das Ausgangsmaterial Myrcen mit seinen Verunreinigungen.

Ausb.: insgesamt an reinem 32 7.8 g (0.071 mol) = 34% d.Th.

Lit. ³⁴⁾ = 58% d.Th.

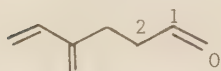
Wird das Ozonolysegemisch nach Abziehen des Ethers ungereinigt weiterverarbeitet, so kann die Ausbeute an Aldehyd 32 auf 76.7% gesteigert werden.

AGC : Säule 1; 110°C, $t_R(32)$ = 1042 sec, $t_R(32)$ = 1519 sec

* Firma Sigma, ca. 90% rein, laut AGC (Säule 1 110°C, t_R : 26.3 min.)

**40l/h Durchfluß O₂ bei 220 mA

4-Methylen-5-hexenal (32)


 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (80 MHz, CDCl_3)¹⁶⁾ laut AGC: >99% rein

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.60	enges m m.Fk.	4	2-H ₂ ; 3-H ₂
4.95-5.40 enthält	komplex	4	
5.00	m	1	7-H
5.10	m	1	7-H
5.12	d m.Fk.	1	6E-H (teilw. verdeckt)
5.25	d m.Fk.	1	6Z-H; $J_{6Z,5} = 17.8$ Hz
6.41	ddd	1	5-H; $J_{5,6Z} = 17.8$ Hz; $J_{5,6E} = 10.7$ Hz; $J_{(d)} = 0.73$ Hz
9.82	t	1	1-H; $^3J_{1,2(t)} \approx 1.6$ Hz

MS (70 eV) : m/z (%) = 110 (4, M⁺), 108 (50) M⁺-H₂, 61 (100 (?)),
45 (40), 34 (27).

6.2.10. 6,6-Dimethylthio-3-methylen-1-hexen (51)

Eine gerührte Lösung von 0.5 g (4.5 mmol) Aldehyd **34** in 15 ml abs. Ether wurde auf 0°C gekühlt. 1.3 ml (1.09 g, 9.09 mmol) Methyltrimethylsilyl-sulfid (Fluka) wurden mittels Spritze innerhalb von 15 min durch ein Septum zugegeben. Nach beendeter Zugabe ließ man die Lösung 2 h bei Raumtemp. rühren und beendete die Reaktion durch Zugabe von 5 ml Wasser. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Letztlich wurde der Ether am Rotavapor abgezogen. Durch Vergleich der Signale des Aldehydprotons mit dem olefinischen Tieffeldproton im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigte sich, daß nur eine 50%ige Umsetzung vorlag. Auch eine Abänderung der Versuchsbedingungen konnte die Ausbeute nicht verbessern. Nachfolgende Oxidation mit H_2O_2 in Methanol senkte die Ausbeute nochmals.

6.2.11. Thermolyse von 5 syn- und anti-Methylthio-2-methylen [2.1.1] hexan in statischer Gasphase (Kinetik)

Je 6 μ L **s-8** bzw. **a-8** und 3 μ L n-Decan als innerer Standard wurden in dem unter Kap.6.1.9. beschriebenen statischen System bei folgenden 7 Temperaturen thermolysiert: 122.7°C (173 h), 129.6°C (140 h), 137.2°C (74 h), 144.0°C (126 h), 150.3°C (29 h), 157.1°C (51.5 h) und 164.1°C (75 h).

In Klammern wurden jeweils die längsten Thermolysezeiten angegeben. Als Produkte der Thermolysen traten **s-8** und **a-8** auf. Wurden die Proben jeweils zwecks Gleichgewichtseinstellung nach langen Thermolysezeiten auskondensiert, so erschienen **c-31**, **t-31**, sowie zwei noch nicht aufgeklärte Verbindungen. Ihr prozentualer Anteil lag in der Regel jeweils um 1-2%. Vor Einstellung des Gleichgewichtes wurde in keinem Fall eine der Substanzen erfaßbar beobachtet. Bei der Analyse sämtlicher Langzeitproben wurde registriert, daß der Anteil an **c-31** wesentlich größer ist, als an **t-31**. (vgl. Tab.21 (Gleichgewichtseinstellung)). Durch Thermolyse von **t-31** mit **c-31** bei T = 164°C im statischen System konnte die Bildung der zwei noch unbekannten Verbindungen aus den offenkettigen Olefinen ausgeschlossen werden. (Tab.22)

Da auf dem Weg zum Gleichgewicht keine Nebenprodukte auftraten, konnte die kinetische Auswertung der Thermolyse auf die zwei Substanzen **s-8** und **a-8** beschränkt werden. (siehe auch Tab.21 (Gleichgewichtseinstellung)). Zur Berechnung der kinetischen Parameter wurde die Summe von **s-8** und **a-8** = 100% gesetzt. In den Tabellen 23 bis 42 ist die prozentuale Verteilung dieser beiden Produkte in Abhängigkeit der Zeit und Reaktionstemperatur wiedergegeben.

Sowohl **s-8** als auch **a-8** wurden bei jeder Temperatur thermolysiert. Darüber hinaus wurde versucht, das Reaktionsgleichgewicht für jede Temperatur von beiden Seiten ausgehend einzustellen. Die für den kinetischen Ansatz einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung benötigte Gleichgewichtskonstante K wurde so aus Gleichgewichtseinstellungen nach langen Thermolysezeiten erhalten. Im Anschluß an die folgenden Tabellen sind die prozentualen Anteile von **c-31** und **t-31** für den jeweils letzten Zeitpunkt der kinetischen Auswertung und somit für die Probe der Gleichgewichtseinstellung angeführt. Darüber hinaus werden die einzelnen Anteile der Nebenprodukte aus diesen Langzeitproben angegeben.

Es wurden aliquote Proben (meistens 8) zu verschiedenen Zeiten bei den einzelnen Thermolysetemperaturen in der unter Kap.6.1.9. beschriebenen Weise entnommen und in 20 μ L n-Heptan aufgenommen. Diese Produktlösung wurde wenigstens zweimal AGC analysiert. Die folgenden Tabellen geben jeweils den Mittelwert mehrerer Analysen wieder. Die einzelnen Proben wurden auf Säule 3 analysiert. Bei einer Thermolyse, ausgehend von **s-8** wurde die analytische Säule bei einer Ofentemperatur von 90°C betrieben, während sie auf 80°C herabgesetzt werden mußte, falls Thermolyseproben ausgehend von **a-8** analysiert wurden. Der Grund hierfür lag in einer Verunreinigung der **a-8** Stammlsg., die erst bei 80°C genügend weit vom Signal des anti-Bicyclus getrennt auftrat, sodaß jetzt eine genaue Analyse gewährleistet war. Eine Thermolyse ausgehend von **s-8** wurde auf einer anderen Säule (Säule 1) untersucht. Auch hier wurden keine weiteren Produkte, außer den schon bekannten, ermittelt. (Tab.21 Gleichgewichtseinstellung.) Das Verhältnis der Summe der Produkte zum Standard zeigt, daß alle auftretenden Produkte unter den Thermolysebedingungen stabil sind.

Tab.20: Retentionszeiten bei der Thermolyse von **s-8**
AGC : Säule 3, 90°C.

Substanz	a-8	s-8	c-31	t-31	1.unbek.Prod.	2.unbek.Prod.
t _R (sec)	1058	1309	1794	2105	2530	2626

Tab.21: Gleichgewichtseinstellung bei T=163.0°C im statischen System, ausgehend von **s-8** (4 μ L) mit n-Decan(2 μ L) als Standard, aufgenommen in 20 μ L n-Heptan.
AGC : Säule 1, 100°C

t(h)	s-8	a-8	c-31	t-31	EP/St
0	100.0	--	--	--	2.52
1.13	89.21	10.21	--	--	1.77
16.00	83.02 (87.11)	12.29 (12.89)	4.41	0.28	1.78
24.00	80.81 (87.06)	12.01 (12.94)	6.69	0.49	1.81
45.33	75.57 (87.26)	11.03 (12.74)	12.53	0.90	2.09
70.00	70.27 (87.17)	10.35 (12.18)	18.06	1.32	1.77

Die Werte in Klammern geben die Gleichgewichtskonzentrationen an, wobei die Summe der Integralwerte von **s-8** und **a-8** jeweils 100% gesetzt wurden.

Tab.22: Thermolyse bei T=164.0°C im statischen System, ausgehend von einer Mischung (5µL), die überwiegend t-31 enthielt mit 2.5µL n-Decan als Standard, aufgenommen in 20µL n-Heptan.

AGC : Säule 3, 90°C

t(h)	s-8	a-8	c-31	t-31	??	ΣP/St
0	3.38	0.18	6.00	87.74	2.71	0.86
1.16	5.28	0.66	7.44	84.65	1.95	0.39
2.33	5.41	0.74	7.60	84.33	1.90	0.37
18.00	5.03	0.66	8.43	83.97	1.90	0.38

* Verunreinigung, die nicht identisch ist mit einem der unbekannten Produkte, die sich im Laufe der Thermolyse bilden

Tab.23: Thermolyse von s-8 in statischer Gasphase

P₀ = 0.5 mbar, T_{Kor} = 122.7°C

t(min)	s-8	a-8	ΣP/St
0	99.755 ± 0.005	0.235 ± 0.005	5.62 ± 0.09
50	99.51 ± 0.01	0.49 ± 0.01	1.83 ± 0.00
140	99.09 ± 0.00	0.91 ± 0.00	1.77 ± 0.00
250	98.55 ± 0.00	1.45 ± 0.00	2.45 ± 0.02
1150	95.17 ± 0.00	4.83 ± 0.00	1.72 ± 0.01
1660	93.925 ± 0.045	6.075 ± 0.045	1.71 ± 0.05
2670	92.005 ± 0.055	7.995 ± 0.055	1.66 ± 0.01

Nach 117.0h traten 2 unbekannte Nebenprodukte bei t_R: 2503 s und 2597 s auf. Nach 163.7h, als die letzte Probe zur Gleichgewichtseinstellung gezogen wurde, betrug ihr Anteil 3.94%, sowie 3.15%. Die offenkettige Verbindung c-31 erschien erstmals nach 163.7h zu 0.46%. $K_s = s-8/a-8 = 89.47/10.53 = 8.4967$ (163.7h)

Tab.24: Thermolyse von **a-8** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 122.7^\circ\text{C}$

t (min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	0.65 ± 0.12	99.35 ± 0.12	2.17 ± 0.00
60	3.12 ± 0.12	96.88 ± 0.12	1.85 ± 0.01
230	9.90 ± 0.10	90.10 ± 0.10	1.84 ± 0.0
520	21.25 ± 0.02	78.75 ± 0.02	1.84 ± 0.02
900	31.71 ± 0.06	68.29 ± 0.06	$1.28 \pm 0.01^*$
1380	44.43 ± 0.03	55.57 ± 0.03	$1.28 \pm 0.01^*$
2430	62.50 ± 0.03	37.50 ± 0.03	$1.28 \pm 0.01^*$
2580	64.40 ± 0.00	35.60 ± 0.00	$1.29 \pm 0.01^*$
2860	67.40 ± 0.10	32.60 ± 0.10	1.80 ± 0.01
3220	71.28 ± 0.08	28.72 ± 0.08	1.79 ± 0.00

* Zeitversetzte Thermolysen, deshalb anderes $\Sigma P/St$ -Verhältnis. Nach 173h traten 2 unbekannte Nebenprodukte bei t_R : 3912s und 4067s zu 1.89% und 1.56% auf. Zu diesem letzten gemessenen Zeitpunkt trat auch **c-31** (t_R : 2735s) zu 0.26% auf.

Tab.25: Thermolyse von **s-8** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 129.6^\circ\text{C}$

t (min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	99.90 ± 0.02	0.10 ± 0.02	3.02 ± 0.15
60	99.34 ± 0.03	0.66 ± 0.03	1.89 ± 0.01
150	98.45 ± 0.01	1.55 ± 0.01	1.83 ± 0.03
270	97.48 ± 0.01	2.52 ± 0.01	1.86 ± 0.05
420	96.08 ± 0.06	3.92 ± 0.06	1.81 ± 0.01
570	95.32 ± 0.06	4.68 ± 0.06	1.79 ± 0.01
810	93.08 ± 0.12	6.92 ± 0.12	$1.61 \pm 0.01^*$
930	92.32 ± 0.02	7.68 ± 0.02	$1.59 \pm 0.01^*$
1110	91.90 ± 0.01	8.10 ± 0.01	$1.65 \pm 0.02^*$
1310	91.24 ± 0.04	8.76 ± 0.04	$1.62 \pm 0.02^*$

* Zeitversetzte zweite Thermolyse. Die erste Thermolyse wurde zwecks Gleichgewichtseinstellung nach 56 h auskondensiert. Der Anteil an **c-31** betrug 0.32%, die unbekannten Produkte betrugen 1.27% und 1.02%. Die zweite Thermolyse wurde nach 110 h auskondensiert. Hier betrug der Anteil an **c-31** 0.45%, die unbekannten Produkte besaßen 2.38% und 1.80%.

Tab.25:Thermolyse von **a-8** in statischer Gasphase $P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 129.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	0.80 ± 0.0	99.20 ± 0.0	1.77 ± 0.01
60	5.96 ± 0.0	94.04 ± 0.0	1.48 ± 0.01
120	10.98 ± 0.12	89.02 ± 0.12	1.42 ± 0.07
210	18.28 ± 0.06	81.72 ± 0.06	1.47 ± 0.02
330	26.48 ± 0.05	73.52 ± 0.05	1.48 ± 0.01
480	35.29 ± 0.17	64.71 ± 0.17	1.42 ± 0.01
585	40.83 ± 0.01	59.17 ± 0.01	1.43 ± 0.05
840	51.85 ± 0.04	48.15 ± 0.04	$1.30 \pm 0.01^*$
1020	58.82 ± 0.08	41.18 ± 0.08	$1.38 \pm 0.07^*$
1230	64.75 ± 0.03	35.25 ± 0.03	$1.33 \pm 0.01^*$
1470	70.14 ± 0.04	29.86 ± 0.04	$1.25 \pm 0.02^*$

*Zeitversetzte zweite Thermolyse, die hier mit zur Rechnung herangezogen wurde. Die letzte Probe wurde zwecks Gleichgewichtseinstellung nach 140 h gezogen. Der Anteil von **c-31** betrug 0.77%, der Anteil der beiden unbekannten Produkte 1.11% und 0.82%.

$$K_s = \text{s-8/a-8} = 89.195/10.805 = 8.2550 \quad (110 \text{ h})$$

$$K_a = \text{s-8/a-8} = 89.11/10.89 = 8.1827 \quad (140 \text{ h})$$

$$K_{exp.} = 89.152/10.848 = 8.2187$$
Tab.26:Thermolyse von **s-8** in statischer Gasphase $P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 137.2^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	99.76 ± 0.01	0.24 ± 0.01	2.31 ± 0.0
30	99.34 ± 0.01	0.66 ± 0.01	1.78 ± 0.02
60	98.52 ± 0.04	1.48 ± 0.04	1.70 ± 0.01
105	97.90 ± 0.05	2.10 ± 0.05	1.68 ± 0.02
165	96.92 ± 0.06	3.08 ± 0.06	1.68 ± 0.02
255	95.50 ± 0.11	4.50 ± 0.11	1.70 ± 0.0
375	93.98 ± 0.04	6.02 ± 0.04	1.75 ± 0.07
460	92.15 ± 0.22	7.85 ± 0.22	1.68 ± 0.01

Zwecks Gleichgewichtseinstellung wurde die letzte Probe nach 55 h auskondensiert. Weder nach 25 h noch nach 32 h zeigten sich Nebenprodukte. Nach 55 h lag **c-31** zu 0.63%, die beiden unbekannten Verbindungen zu 1.97% und 1.59% vor.

Tab.27: Thermolyse von **a-8** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 137.2^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	0.80	99.20	1.79 *
30	6.18 ± 0.26	93.82 ± 0.26	1.29 ± 0.02
70	13.28 ± 0.30	86.72 ± 0.30	1.29 ± 0.01
130	22.57 ± 0.25	77.43 ± 0.25	1.33 ± 0.03
210	33.64 ± 0.28	66.36 ± 0.28	1.26 ± 0.03
310	44.95 ± 0.22	55.05 ± 0.22	1.245 ± 0.005
430	55.67 ± 0.29	44.33 ± 0.29	1.25 ± 0.0
550	63.43 ± 0.01	36.57 ± 0.01	1.235 ± 0.005
690	70.14 ± 0.14	29.86 ± 0.14	1.245 ± 0.015

*Nur ein Wert wurde berücksichtigt. Zwecks Gleichgewichtseinstellung wurden noch Proben nach 33 h und nach 74 h (auskondensiert) gezogen. Nur die letzte Probe zeigte Anteile von **c-31** von 1.04%, sowie die beiden unbekannten Verbindungen zu 1.37% und 1.17%.

$$K_a = s-8/a-8 = 88.615/11.385 = 7.7835 \quad (74 \text{ h})$$

$$K_{exp.} = 88.595/11.405 = 7.7681$$

Tab.28: Thermolyse von **s-8** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 144.0^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	99.93 ± 0.01	0.07 ± 0.01	1.72 ± 0.08
15	99.56 ± 0.02	0.44 ± 0.02	1.33 ± 0.01
30	98.55 ± 0.04	1.45 ± 0.04	1.33 ± 0.01
45	97.84 ± 0.03	2.16 ± 0.03	1.30 ± 0.01
60	97.74 ± 0.09	2.26 ± 0.09	1.25 ± 0.02
105	95.52 ± 0.02	4.48 ± 0.02	1.29 ± 0.02
170	93.80 ± 0.01	6.20 ± 0.01	1.29 ± 0.01
260	92.00 ± 0.01	8.00 ± 0.01	1.26 ± 0.01
380	90.39 ± 0.08	9.61 ± 0.08	1.26 ± 0.01
500	89.45 ± 0.09	10.55 ± 0.09	1.23 ± 0.01

Zwecks Gleichgewichtseinstellung wurde die letzte Probe nach 47 h auskondensiert. Erst hier fanden sich **c-31** zu 1.40%, **t-31** zu 0.09%, sowie die beiden unbekannten Verbindungen zu 2.56% und 2.09%.

$$K_s = s-8/a-8 = 88.23 / 11.77 = 7.4962 \quad (47 \text{ h})$$

Tab.30: Thermolyse von **a-8** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 144.0^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	0.95	99.05	1.89 *
15	6.28 ± 0.03	93.72 ± 0.03	1.83 ± 0.03
30	10.96 ± 0.04	89.04 ± 0.04	1.74 ± 0.01
60	20.96 ± 0.06	79.04 ± 0.04	1.83 ± 0.04
110	34.64 ± 0.03	65.64 ± 0.03	1.78 ± 0.13
170	46.95 ± 0.04	53.05 ± 0.04	1.76 ± 0.0
260	60.49 ± 0.02	39.51 ± 0.02	1.75 ± 0.10
365	70.67 ± 0.18	29.33 ± 0.18	1.79 ± 0.0
515	79.88 ± 0.22	20.12 ± 0.22	1.69 ± 0.03

*Nur ein Wert wurde berücksichtigt. Zwecks Gleichgewichtseinstellung wurde die letzte Probe nach 126 h auskondensiert. Erst hier fanden sich **c-31** zu 4.21%, sowie die beiden unbekannten Verbindungen zu 1.29% und 0.87%.

$$K_a = s-8/a-8 = 88.10 / 11.895 = 7.4069 \text{ (126 h)}$$

$$K_{exp} = 88.17 / 11.83 = 7.4515$$

Tab.31: Thermolyse von **s-8** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 150.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	99.855 ± 0.01	0.145 ± 0.01	2.89 ± 0.01
20	98.15 ± 0.01	1.85 ± 0.01	2.31 ± 0.01
35	96.90 ± 0.0	3.10 ± 0.0	2.29 ± 0.02
60	95.23 ± 0.02	4.77 ± 0.02	2.28 ± 0.02
100	93.19 ± 0.04	6.81 ± 0.04	2.30 ± 0.01
160	90.99 ± 0.03	9.01 ± 0.03	2.25 ± 0.01
220	89.71 ± 0.01	10.29 ± 0.01	2.25 ± 0.02
300	88.78 ± 0.01	11.22 ± 0.01	2.22 ± 0.0

Nach 220 min traten zum ersten Mal die offenkettigen **c-31** sowie die beiden unbekannten Verbindungen auf, konnten jedoch mittels Integration durch ihr zu geringes Auftreten nicht erfaßt werden. Die letzte Probe wurde nach fast 23 h nach Gleichgewichtseinstellung auskondensiert. **c-31** : 1.58%, **t-31** : 0.10% und die beiden unbekannten Verbindungen: 1.87% und 1.45%

$$K_s = s-8/a-8 = 87.67 / 12.33 = 7.1103 \text{ (23 h)}$$

Tab.32: Thermolyse von **a-8** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 150.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	0.975 ± 0.02	99.025 ± 0.02	1.45 ± 0.01
15	10.47 ± 0.12	89.53 ± 0.12	1.22 ± 0.01
35	22.15 ± 0.05	77.85 ± 0.05	1.20 ± 0.0
60	34.35 ± 0.05	65.65 ± 0.05	1.20 ± 0.01
90	45.71 ± 0.09	54.29 ± 0.09	1.21 ± 0.01
135	58.36 ± 0.01	41.64 ± 0.01	1.19 ± 0.0
225	73.74 ± 0.03	26.26 ± 0.03	1.19 ± 0.01
330	81.55 ± 0.02	18.45 ± 0.02	1.18 ± 0.0
465	85.97 ± 0.09	14.03 ± 0.09	1.16 ± 0.0

Zur Gleichgewichtseinstellung wurde die letzte Probe nach 29 h gezogen. Hier traten auch erstmals **c-31** zu 2.05% und **t-31** zu 0.06% auf. Die beiden unbekannten Verbindungen, die zu diesem späten Zeitpunkt auch erstmals auftraten, betrugen 1.89% und 1.56%.

$K_a = s-8/a-8 = 87.71 / 12.29 = 7.1367$ (29 h)

$K_{exp.} = 87.69 / 12.31 = 7.1235$

Tab.33: Thermolyse von **s-8** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.4 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 157.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	99.90 ± 0.0	0.10 ± 0.0	2.07 ± 0.0
8	98.63 ± 0.02	1.37 ± 0.02	1.75 ± 0.0
16	97.39 ± 0.06	2.61 ± 0.06	1.73 ± 0.0
27	95.95 ± 0.07	4.05 ± 0.07	1.74 ± 0.02
40	94.33 ± 0.07	5.67 ± 0.07	1.74 ± 0.03
55	92.96 ± 0.03	7.04 ± 0.03	1.72 ± 0.01
75	91.71 ± 0.06	8.29 ± 0.06	1.69 ± 0.0
105	90.57 ± 0.01	9.43 ± 0.01	1.63 ± 0.0
240	88.85 ± 0.03	11.15 ± 0.03	1.68 ± 0.01

Nach 7 h **c-31** : 0.37%. Zwecks Gleichgewichtseinstellung wurde nach 30 h auskondensiert. **c-31** : 3.77%, die beiden unbekannten Verbindungen: 1.83% und 1.23%.

$K_s = s-8/a-8 = 87.84/12.16 = 7.2237$ (30 h)

Tab.34:Thermolyse von **a-8** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.4 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 157.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	0.61	99.39	1.80 *
8	9.95	90.05	1.30 *
17	19.90 ± 0.16	80.10 ± 0.16	1.31 ± 0.01
28	30.23 ± 0.11	69.77 ± 0.11	1.25 ± 0.01
41	40.86 ± 0.11	59.14 ± 0.11	1.26 ± 0.02
55	49.35 ± 0.03	50.65 ± 0.03	1.22 ± 0.02
85	63.60 ± 0.09	36.40 ± 0.09	1.27 ± 0.01
130	75.48 ± 0.05	24.52 ± 0.05	1.26 ± 0.01
190	82.40 ± 0.03	17.60 ± 0.03	1.27 ± 0.01

* Diese Proben wurden nur einmal injiziert. Zwecks Gleichgewichtseinstellung wurde nach 51.5 h auskondensiert. **c-31** lag mit 7.46% vor. Die beiden unbekannten Verbindungen wurden nicht registriert.

$$K_a = s-8/a-8 = 87.73/12.27 = 7.1500 \quad (6.5 \text{ h})$$

$$K_{exp.} = 87.93/12.07 = 7.285$$

Tab.35:Thermolyse von **a-8** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 164.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	1.01 ± 0.06	98.99 ± 0.06	2.25 ± 0.03
9	19.80 ± 0.14	80.20 ± 0.14	1.75 ± 0.02
16	31.81 ± 0.02	68.19 ± 0.02	1.71 ± 0.0
24	42.92 ± 0.06	57.08 ± 0.06	1.71 ± 0.01
34	54.19 ± 0.08	45.81 ± 0.08	1.73 ± 0.01
45	62.90 ± 0.04	37.10 ± 0.04	1.73 ± 0.01
60	71.48 ± 0.23	28.52 ± 0.23	1.72 ± 0.01
80	77.60 ± 0.17	22.40 ± 0.17	1.71 ± 0.01
110	83.97 ± 0.07	16.03 ± 0.07	1.70 ± 0.02

Weitere Proben nach 150, 240 und 360 min ohne Nebenprodukte. Langzeitprobe nach 28 h. Anteil **c-31**: 8.57%, **t-31**: 0.61%. Die beiden unbekannten Produkte: 1.13% und 0.93%.

$$K_a = s-8/a-8 = 86.93/13.07 = 6.6511 \quad (75 \text{ h})$$

$$K_a = s-8/a-8 = 87.22/12.78 = 6.8247 \quad (28 \text{ h})$$

$$K_{exp.} = 87.075/12.925 = 6.737$$

Tab.36: Thermolyse von **s-8** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 164.1^\circ\text{C}$

t (min)	s-8	a-8	$\Sigma P/St$
0	99.95 $\pm$ 0.0	0.05 $\pm$ 0.0	2.58 $\pm$ 0.03
5	98.39 $\pm$ 0.06	1.61 $\pm$ 0.06	1.71 $\pm$ 0.0
10	96.98 $\pm$ 0.01	3.02 $\pm$ 0.01	2.01 $\pm$ 0.01*
15	95.65 $\pm$ 0.1	4.35 $\pm$ 0.1	1.66 $\pm$ 0.0
21	94.47 $\pm$ 0.02	5.53 $\pm$ 0.02	1.67 $\pm$ 0.01
25	93.41 $\pm$ 0.07	6.59 $\pm$ 0.07	1.95 $\pm$ 0.02*
30	93.08 $\pm$ 0.0	6.92 $\pm$ 0.0	1.64 $\pm$ 0.01
36	91.82 $\pm$ 0.06	8.18 $\pm$ 0.06	1.66 $\pm$ 0.01
40	91.32 $\pm$ 0.07	8.68 $\pm$ 0.07	1.94 $\pm$ 0.02*
50	90.02 $\pm$ 0.02	9.98 $\pm$ 0.02	1.63
55	89.84 $\pm$ 0.07	10.16 $\pm$ 0.07	1.94 $\pm$ 0.01*
75	88.58 $\pm$ 0.0	11.42 $\pm$ 0.0	1.92 $\pm$ 0.01*
95	88.00 $\pm$ 0.06	12.00 $\pm$ 0.06	1.93 $\pm$ 0.01*
135	87.60 $\pm$ 0.20	12.40 $\pm$ 0.20	1.92 $\pm$ 0.01*

*Zeitversetzte zweite Thermolyse, die mit in Rechnung eingeht. Die Nebenprodukte traten schon nach 55 min auf, konnten jedoch auf Grund ihres geringen Auftretens durchs Integral nicht erfaßt werden. Der Langzeitwert wurde nach 75 h genommen: **c-31** 19.88%, **t-31** 2.33%. Die unbekannten Produkte: 5.26% und 4.32%.

Die Berechnung der kinetischen Parameter erfolgt nach dem Ansatz für eine reversible Reaktion 1. Ordnung. Dazu muß für jeden Zeitpunkt und jede Temperatur die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) bestimmt werden.

$(k_a + k_s)_a = -1/t \ln (\text{anti} \cdot K - \text{syn}/\text{anti}_0 \cdot K - \text{syn}_0)$ mit **a-8** als Startmaterial

$(k_a + k_s)_s = -1/t \ln (\text{syn}:K - \text{anti}/\text{syn}_0:K - \text{anti}_0)$ mit **s-8** als Startmaterial

mit: t = Zeit in sec; $\text{syn} = \% \text{syn} / \% \text{syn} + \% \text{anti}$

$\text{anti} = 1.0 - \text{syn}$;

$K = \text{syn eq.} / \text{anti eq.}$

Als Gleichgewichtskonstante K wurde jeweils der für die entsprechende Temperatur experimentell bestimmte Meßwert, gemittelt aus beiden Konstanten, die jeweils ausgehend von syn und anti bestimmt wurden, eingesetzt. In den folgenden Tabellen sind die durch lineare Regression bestimmten Mittelwerte mit Standardabweichung für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten $(k_a + k_s)$ in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Mit $K = k_s/k_a$ lassen sich die $(k_a + k_s)$ -Werte in die individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_s (Umlagerung $s-8 \rightarrow a-8$) und k_a (Umlagerung $a-8 \rightarrow s-8$) aufteilen. In den folgenden Tabellen sind auch diese Werte angeführt, wobei das jeweilige Startmaterial durch den zweiten tiefgestellten Index gekennzeichnet ist.

Tab.37: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur ausgehend von $s-8$

$T/^{\circ}\text{C}$	$(k_a + k_s)_s$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	K_{exp}	$(k_a)_s$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$(k_s)_s$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
122.7	$0.8719 \pm 0.0098^*$ ($\pm 1.11\%$)	8.4967 (K_s)	0.78005	0.091806
129.6	2.1821 ± 0.0804 ($\pm 3.68\%$)	8.2187 (K)	1.9454	0.2367
137.2	3.6453 ± 0.0147 ($\pm 0.40\%$)	7.7681 (K)	3.2296	0.41575
144.0	7.4411 ± 0.0716 ($\pm 0.96\%$)	7.4510 (K)	6.5606	0.8805
150.3	13.524 ± 0.083 ($\pm 0.61\%$)	7.1235 (K)	11.860	1.6649
157.1	23.753 ± 0.716 ($\pm 3.20\%$)	7.1833 (K)	20.850	2.9026
164.1	47.435 ± 0.721 ($\pm 1.51\%$)	6.7410 (K)	41.307	6.1278

*Werte hier nicht gerundet zur Vermeidung der Akkumulation von Rundungsfehlern

Tab.38: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur ausgehend von a-8

T/°C	$(k_a + k_s)_a$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$K_{exp.}$	$(k_a)_a$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$(k_s)_a$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
122.7	0.81581 ± 0.0022 ($\pm 0.26\%$)	8.4967 (K_s)	0.72991	0.085905
129.6	1.7445 ± 0.0067 ($\pm 0.38\%$)	8.2187 (K)	1.5552	0.18923
137.2	3.7940 ± 0.0135 ($\pm 0.35\%$)	7.7681 (K)	3.3613	0.43271
144.0	7.5713 ± 0.0749 ($\pm 0.98\%$)	7.4512 (K_a)	6.6754	0.89588
150.3	13.873 ± 0.171 ($\pm 1.23\%$)	7.1367 (K_a)	12.168	1.7050
157.1	24.682 ± 0.193 ($\pm 0.78\%$)	7.1500 (K_a)	21.654	3.0285
164.1	46.478 ± 0.562 ($\pm 1.20\%$)	6.7410 (K)	40.474	6.0041

Unter Verwendung der oben angeführten k-Werte wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgleichungen berechnet:

$$\lg((k_a + k_s)_s / \text{s}^{-1}) = (12.81 \pm 0.43) - (32.33 \pm 0.82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) / \theta$$

$$R = - 0.99839$$

$$\lg(k_{as} / \text{s}^{-1}) = (12.64 \pm 0.43) - (32.11 \pm 0.82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) / \theta$$

$$R = - 0.99836$$

$$\lg(k_{ss} / \text{s}^{-1}) = (12.76 \pm 0.43) - (33.99 \pm 0.82 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) / \theta$$

$$R = - 0.99855$$

$$\lg((k_a + k_s)_a / \text{s}^{-1}) = (13.43 \pm 0.13) - (33.53 \pm 0.24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) / \theta$$

$$R = - 0.99987$$

$$\lg(k_{aa} / \text{s}^{-1}) = (13.26 \pm 0.12) - (33.31 \pm 0.23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) / \theta$$

$$R = - 0.99988$$

$$\lg(k_{sa} / \text{s}^{-1}) = (13.38 \pm 0.17) - (35.21 \pm 0.33 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) / \theta$$

$$R = - 0.99979$$

$$\theta = RT \ln 10$$

6.3. Synthese und Thermolyse von 5 syn- und anti-Ethynyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-9 und a-9)

6.3.1. 1-Acetyl-4-methylen-1.5-hexadien (22a)

a) Acetonyltriphenylphosphoniumchlorid^{70, 16)}

100.0 g (0.38 mol) Triphenylphosphin und 28.0 ml (32.0 g, 0.35 mol) Chloraceton wurden in 300 ml CHCl_3 3h unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde in 3 l trockenen Ether filtriert. Der ausgefallene Festkörper wurde gesammelt und im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 110.3 g (88.9% d.Th.)

Schmp.: 236 - 237°C

Lit.⁷⁰⁾: 234 - 237°C

Lit.¹⁶⁾: 235 - 237°C

b) Acetylmethyltriphenylphosphoran^{70) 16)}

100.0 g (0.28 mol) des Wittig-Salzes wurden in 770 ml 10%ig wässriger Na_2CO_3 -Lsg. 8h gerührt. Der dann ausgefallene Feststoff wurde gesammelt und getrocknet. (60°C Badtemperatur, 10^{-3} mm Hg; 6h)

Ausb.: 85.3 g (95.8% d.Th.)

Schmp.: 205°C

Lit.⁷⁰⁾: Schmp. 205 - 206°C

Lit.¹⁶⁾: Schmp. 200 - 202°C

¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3 , $\text{TMS}_{\text{ext.}}$) $\text{Ph}_3\text{PCH-COCH}_3$

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.02	d	3	CH_3 ; $J=2$ Hz
3.63	d	1	CH ; $J_{\text{P-C-H}}=26$ Hz
7.13-7.80	m	15	H-aromat.

c) Wittigreaktion zu **22a** ¹⁶⁾

6.0 g (0.063 mol) Aldehyd **45** und 19.9 g (0.063 mol) Phosphoran wurden in 100 ml trockenem Ether über Nacht unter leichtem Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde der Ether abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert. Es wurden 52.3 g eines Gemisches erhalten, das 8.66% **22a** enthielt. Im Gemisch waren demnach 4.53 g **22a** vorhanden, was einer Umsetzung von 52.9% entspricht. Eine kleine Probe wurde PGC abgetrennt.

PGC: Säule H, 110°C, 100 ml N₂/min

t_R (**22a**) = 5 min

AGC: Säule 1, 120°C, t_R (**22a**) = 1934 sec, 88.3% rein

Die Retentionszeit stimmt somit grob mit der von Rottlaender angegebenen überein ¹⁶⁾

Säule 5, 80°C, t_R (**22a**) = 2723 sec

IR (CDCl₃): u.a. 3085 w (=CH₂), 3040 w, 3000 w; 2940 w, 2910 w
2890 w; 1650 s (C=O); 1610 s (C=C); 1590 s
(C=C); 1355 m, 1255 s, 985 cm⁻¹.

¹H-NMR Spektrum entspricht dem von Rottlaender ¹⁶⁾

6.3.2. 5 syn- und anti-Acetyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan
(**s-22b** und **a-22b** ¹⁶⁾)

0.3 g (2.21 mmol) Keton **22a** in 100 ml Aceton wurden unter N₂-Atmosphäre durch einen Quarzschacht bestrahlt. Der Fortgang der Photolyse wurde AGC überwacht. Nach 3.5h wurde die Photolyse abgebrochen, da sich nahezu alles Edukt in die isomeren bicyclischen Ketone **s-22b** und **a-22b** umgelagert hatte. Das Aceton wurde abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert. Das Verhältnis zwischen **s-22b** und **a-22b** betrug 75 : 25. Das Destillat wurde PGC getrennt. Ausb.: 50%

AGC: Säule 1, 120°C

t_R (**s-22b**) : 1530 sec, t_R (**a-22b**) : 1565 sec.

Säule 5, 120°C

t_R (**s-22b**) : 1048 sec, t_R (**a-22b**) : 1029 sec.

Säule 2, 80°C

t_R (**s-22b**) : 4390 sec, t_R (**a-22b**) : 4189 sec.

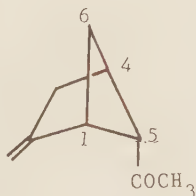
PGC: Säule I, 60°C

t_R (s-22b und a-22b) : 4.0 min.

Säule H, 80°C

t_R (s-22b und a-22b) : 7 min.

Eine genaue analytische Charakterisierung von s-22b und a-22b findet sich bei Rottlaender¹⁶⁾. Da die schon bekannten Substanzen hier nur als Zwischenstufen dienen, wurde auf eine ausführliche Analyse verzichtet. Das durch PGC-Trennung sehr schwierig zu isolierende anti-Isomer a-22b wurde lediglich durch AGC, sowie durch ein Produkt des nächsten Reaktionsschrittes belegt. Das leichter zugängliche s-22b hingegen wurde PGC abgetrennt und ¹H-NMR spektroskopisch untersucht.



¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, TMS)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.09	d	1	6s-H; ² J _{6s, 6a} = 6.6 Hz
1.65	m	1	6a-H;
2.05-2.18 darin bei 2.14	m(br) s	5 3	3-H ₂ ; -CO-CH ₃ -CO-CH ₃
2.64	q	1	5-H
2.82	m	1	4-H
3.22	dt	1	1-H; ⁴ J _{1, 4} = 7Hz ³ J _{1, 5} = 2.6Hz
4.76	s(br)	1	7-H ₂
5.07	s(br)	1	

6.3.4. 5 syn- und anti-Ethynyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-9 und a-9)

Zur Methodik vgl.⁷⁴).

In einen ausgeheizten, N₂-gespülten 3-Halskolben wurden 10 ml THF (LiAlH₄) und 1.5 ml (1.07 g, 0.0105 mol) Diisopropylamin gegeben. Der Kolben wurde auf 0°C gekühlt und 6.7 ml 1.6M n-BuLi in n-Hexan durch ein Septum in den Kolben injiziert. Die farblose Reaktionsmischung wurde 30 min gerührt und dann auf -78°C abgekühlt.

Nun wurden 1.53 g (90% rein, 0.0103 mol) Methylketon s-22b und a-22b der Reaktionsmischung langsam zugeführt. Bei -78°C wurde eine h gerührt, wobei das Gemisch langsam gelb wurde. 1.6 ml Diethylchlorophosphat (1.92 g, 0.0114 mol) wurden in die Mischung injiziert, anschließend 3h gerührt, währenddessen die Lösung auf Raumtemp. aufwärmte. Die Farbe änderte sich von gelb über braungrün zu rotbraun.

In einem zweiten Dreihalskolben wurde LDA, wie oben beschrieben, hergestellt. Hierzu benutzte man diesmal 20 ml THF (LiAlH₄), 3.25 ml (0.023 mol) Diisopropylamin und 14.3 ml (0.023 mol) n-BuLi in n-Hexan. Nachdem dieser Kolben 30 min. gerührt worden war, wurde auf -78°C gekühlt und der Inhalt des ersten Kolbens mit einer Spritze innerhalb von 45 min. in den zweiten Kolben injiziert. Hierbei änderte sich die Farbe nach braunschwarz. Innerhalb von 3 h erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. und konnte nun nach Abkühlung auf 0°C mit 20 ml H₂O hydrolysiert werden. Nach Zugabe von 10 ml Pentan wurde die organische Schicht abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Pentan (6 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml 1N eiskalter Salzsäure sowie mit zweimal 11 ml Wasser gewaschen und schließlich mit 11 ml ges. NaHCO₃-Lösung behandelt, sodaß der pH-Wert der Lösung >8 wurde. Nach Trocknen über MgSO₄ wurden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert. Nach der Trocknung wurde das Rohgemisch gaschromatographisch analysiert. Hiernach hatten sich die Edukte nahezu vollständig zu den gewünschten Produkten umgesetzt.

Durch präparative Gaschromatographie wurden die beiden Isomere getrennt. Obwohl sie nach 1x PGC schon eine Reinheit von 98% besaßen, wurden sie ein zweites Mal getrennt, um ihre Reinheit auf >99% zu steigern.

PGC : Säule J, 50°C, 125 ml He/min

t_R (a-9) : 50 min; t_R (s-9) : 67 min

Säule K, 65°C, 130 ml He/min

t_R (a-9) : 102 min; t_R (s-9) : 134.5 min.

AGC : Säule 2, 80°C

t_R (a-9) : 1122 s (99.11%)

t_R (s-9) : 1352 s (99.63%)

Säule 1, 110°C

t_R (s-9) : 1069 s (99.50%)

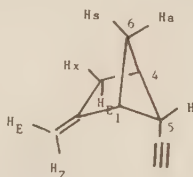
t_R (a-9) : 1076 s (99.10%)

Säule 5, 80°C

t_R (a-9) : 897 s (98.78%)

t_R (s-9) : 1016 s (99.41%)

Bei Analysen einer Probe bei 60°C, 80°C und 100°C wurden identische Resultate erzielt, sodaß sichergestellt ist, daß unter analytischen GC-Bedingungen keine thermischen Reaktionen ablaufen.

5 syn-Ethynyl-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (**s-9**) $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signal-form	Prot.-zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung
1.07	d	1	6s-H; $^2J_{6s, 6a} = 6.5$ Hz	1.)
1.71	dq	1	6a-H; $^2J_{6a, 6s} = 6.5$ Hz $^3J_{6a, 1} \approx ^3J_{6a, 4}$ $\approx ^4J_{6a, 3n} \approx 3.0$ Hz	2.)
2.01	d	1	9-H; $^4J_{9, 5} = 2.1$ Hz	3.)
2.17	dquin AB-System	1	3x-H; $^2J_{3x, 3n} = 14.5$ Hz $^4J_{3x, 7z} \approx ^4J_{3x, 7e} \approx$ $^4J_{3x, 5a} \approx ^3J_{3x, 4} = 1.9$ Hz	4.)
2.46	dhex	1	3n-H; $^2J_{3n, 3x} = 14.5$ Hz $^4J_{3n, 7z} \approx ^4J_{3n, 7e} \approx$ $^3J_{3n, 4} \approx ^4J_{3n, 6a} \approx 1.8$ Hz	5.)
2.64	quin	2	5-H; $^3J_{5, 1} \approx ^3J_{5, 4} \approx ^4J_{5, 9}$ $\approx ^4J_{5, 3x} \approx 2.5$ Hz	6.)
2.66	dm		4-H; $^4J_{4, 1} = 6.5$ Hz $J_{(m)} \approx 1.5$ Hz	7.)
3.04	dt	1	1-H; $^4J_{1, 4} = 6.5$ Hz $^3J_{1, 5} \approx ^4J_{1, 6a} = 2.5$ Hz	8.)
4.87	s(br)	1	7E-H	9.)
5.09	s m.Fk.	1	7Z-H	

- 1.) großes Kreuzsignal mit Signal bei 1.71 ppm.
- 2.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 1.07 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.46, 2.66 und 3.04 ppm.
- 3.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.64 ppm.
- 4.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.64 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.64, 2.66, 4.87 und 5.09 ppm.
- 5.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.17 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 4.87, 5.09, 2.66 und 1.71 ppm.
- 6.) Kreuzsign. m. Sign. bei 2.17, 2.01 (2.46), 2.66 und 3.04 ppm.
- 7.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 3.04 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 1.71 ppm, sowie 2.64 ppm (2.17, 2.46).
- 8.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.66, 2.64 und 1.71 ppm.
- 9.) kl. Kreuzsignale untereinander sowie mit Sign. bei 1.07 ppm,

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

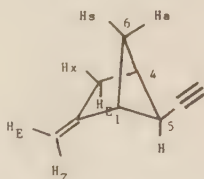
δ (ppm)	Zuordnung	DEPT	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - δ, δ -Korrelation
31.76	C-3	CH_2	Kreuzsignal mit 3x-H, 3n-H 6s-H, 6a-H 5a-H 4-H 1-H 9-H 7E-H, 7Z-H
39.00	C-6	CH_2	
39.19	C-5	CH	
42.06	C-4	CH	
54.95	C-1	CH	
69.25	C-9	$\equiv\text{CH}$	
82.93	C-8	Cq	
103.46	C-7	CH_2	
149.90	C-2	Cq	

IR (CDCl_3) u.a.: 3320 s ($\equiv\text{CH}$); 3095 m ($=\text{CH}_2$), 3005 s ($=\text{CH}$);
2880-2980 4Banden, m (C-H); 2130 m ($-\text{C}\equiv\text{C}-$);
1680 s (C=C); 1445 m (CH_2); 1345 m; 1280 m;
1230 m; 1205 m; 1155 m; 1135 m; 1075 m; 830 w,
 cm^{-1} .

MS (70 eV): m/z (%): 118 (10, M^+), 117 (100, M^+-1), 115 (28), 103
(20, M^+-CH_3), 91 (36, C_7H_7^+), 79 (35, C_6H_7^+),
77 (33), 51 (22), 39 (34).

Elementaranalyse: Ber.: C 91.47 H 8.53
 C_9H_{10} (118.18) Gef.: C 91.36 H 8.68

5 anti-Ethynyl-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (a-9)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signal-form	Prot.-zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung *
1.26	t	1	$6s\text{-H}; {}^2J_{6s, 6a} = {}^4J_{6s, 5s} = 7.2 \text{ Hz}$	
2.10	d	1	$9\text{-H}; {}^4J_{9, 5s} = 2.1 \text{ Hz}$	1.)
2.20-2.28	dm(5L) enges AB-System	(2) 3	$3\text{-H}_2; {}^2J_{3x, 3n} = 14.5 \text{ Hz}$ ${}^4J_{3n, 4} \approx {}^4J_{3n, 7x} \approx {}^4J_{3n, 7z} \approx {}^4J_{3n, 6a}$	2.)
2.26	dd	(1)	$5\text{-H}; {}^4J_{5s, 6s} = 7.2 \text{ Hz}$ ${}^4J_{5s, 9} = 2.1 \text{ Hz}$	
2.64	dm(7L)	1	$4\text{-H}; {}^4J_{4, 1} = 6.9 \text{ Hz}$ ${}^4J_{4, 6a} \approx {}^4J_{4, 3x} \approx {}^4J_{4, 3n} \approx 1.5 \text{ Hz}$	3.)
2.70	dq	1	$6a\text{-H}; {}^2J_{6a, 6s} = 7.0 \text{ Hz}$ ${}^4J_{6a, 3n} \approx {}^3J_{6a, 4} \approx {}^3J_{6a, 1} = 2.5 \text{ Hz}$	
2.99	dd	1	$1\text{-H}; {}^4J_{1, 4} = 6.9 \text{ Hz}$ ${}^3J_{1, 6a} = 2.5 \text{ Hz}$	
4.69	s(br)	1	8E-H	
5.01	s m.Fk.	1	8Z-H; $J \approx 1 \text{ Hz}$	4.)

*u.a.: Cosy

- 1.) großes Kreuzsignal mit Signal bei 2.26 ppm
- 2.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.01, 4.69, 2.70 und 2.64 ppm
- 3.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.99 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.70 und 2.25 ppm
- 4.) gr. Kreuzsign. untereinander, sowie jeweils mit Sign. bei 2.24 ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - δ, δ -Korrelation
34.67	C-3	CH_2	Kreuzsignal mit 3x-H, 3n-H 6s-H, 6a-H 5s-H 4-H 1-H 9-H 7E-H, 7Z-H
39.22	C-6	CH_2	
42.83	C-5	CH	
43.52	C-4	CH	
55.82	C-1	CH	
69.24	C-9	$\equiv\text{CH}$	
84.89	C-8	C_q	
102.07	C-7	CH_2	
150.54	C-2	C_q	

IR (CDCl_3) u.a.: 3300 s ($\equiv\text{C-H}$); 3070 m ($=\text{CH}_2$); 2990 s, 2960 s, 2920 s, 2880 m (C-H); 2105 m ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1660 m ($\text{C}=\text{C}$); 1600 w; 1435 w (CH_2); 1255 w; 1225 w; 1190 w cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z (%) = 118 (12, M^+), 117 (100, M^+-1), 115 (32), 103 (22, M^+-CH_3), 91 (38, C_7H_7^+), 79 (38), 77 (32), 51 (22), 39 (36).

Elementaranalyse: Ber.: C 91.47 H 8.53
 C_9H_{10} (118.18) Gef.: C 91.38 H 8.65

6.3.5.cis- und trans-1-Ethynyl-4-methylen-1,5-hexadien (c-30,t-30)

Durch Pyrolyse der Bicyclen **s-9** und **a-9** im Strömungssystem (siehe Kap.6.1.5) bei 460°C und 10⁻³ Torr konnten die offenkettigen Kohlenwasserstoffe **c-30** und **t-30** erhalten werden. Als Edukt diente die Thermolyserestlösung, deren Anteil an den Bicyclen etwa 10% in n-Heptan betrug. Es wurden jeweils 40µL der Lösung pyrolysiert. Tab.39 gibt eine charakteristische Produktverteilung zweier Pyrolysen an. Das Verhältnis der Summe der Produkte zum Standard Ethylbenzol zeigt, daß keine nennenswerten Substanzverluste auftraten.

AGC: Säule 2, 80°C

Tab. : Strömungspyrolyse von **s-9** und **a-9** in n-Heptan
(460°C, 10⁻³ Torr)

Verbdg t _R in s	a-9	s-9	c-30	*?	t-30	ΣP/S
%	1090	1314	1709	2212	2307	
Edukte	29.49	70.51	—	—	—	2.17
Produkte	5.12	11.22	58.35	1.97	23.34	2.00
Produkte	2.18	4.49	62.32	2.44	28.58	2.43

*Die Verbindung bei t_R = 2212 sec wurde noch nicht aufgeklärt.

Die Pyrolyselösung wurde PGC getrennt.

PGC: Säule F, 90°C

t_R (**a-9**) = 42.5 min;

t_R (**s-9**) = 53 min;

t_R (**c-30**) = 75.0 min;

t_R (**a-30**) = 110 min.

AGC : Die Isomerenreinheit wurde auf zwei Säulen bestimmt.

Säule 2, 80°C:

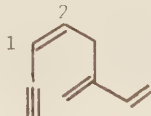
t_R (**c-30**) = 1709 s (99.82% rein, 0% **t-30**)

t_R (**t-30**) = 2212 s (97.27% rein, 0% **c-30**)

Säule 5, 120°C:

t_R (**t-30**) = 398 s (98.96% rein)

cis-1-Ethynyl-4-methylen-1,5-hexadien (c-30)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signal-form	Prot.-zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung
3.12	d m.Fk.	1	9-H; $^4J_{9,1} = 2.1 \text{ Hz}$	1.)
3.25	d m.Fk.	2	3-H ₂ ; $^3J_{3,2} = 7.3 \text{ Hz}$ Fk.mit 7-H ₂ und 1-H	2.)
5.02	s m.Fk.	1	7-H ₂ ; Fk.mit 3-H ₂	3.)
5.06	s m.Fk.	1	und 5-H	
5.09	d m.Fk.	1	6-EH; $^3J_{6E,5} = 10.5 \text{ Hz}$	4.)
5.31	d m.Fk.	1	6-ZH; $^3J_{6Z,5} = 17.5 \text{ Hz}$	5.)
5.55	dq m.Fk. ("td")	1	1-H; $^3J_{1,2} = 11.0 \text{ Hz}$ $^4J_{1,3} = 2.1 \text{ Hz}$	6.)
6.05	dtd	1	2-H; $^3J_{2,1} = 11.0 \text{ Hz}$ $^2J_{2,3} = 7.3 \text{ Hz}$ $^5J_{2,9} = 1 \text{ Hz}$	7.)
6.40	dd	1	5-H; $^3J_{5,6E} = 10.5 \text{ Hz}$ $^3J_{5,6Z} = 17.5 \text{ Hz}$	8.)

1.) großes Kreuzsignal mit Signal bei 5.55 ppm.

2.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 6.05 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.55 und 5.04 ppm.

3.) kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 3.25 ppm, sowie bei 6.40 ppm.

4.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 6.40 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.31 ppm.

5.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 6.40 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.09 ppm.

6.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 6.05 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 3.12 und 3.25 ppm.

7.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.55 ppm, sowie bei 3.25 ppm.

8.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.09 und 5.31 ppm.

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3)

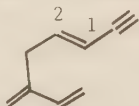
δ (ppm)	Zuordnung	DEPT	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}-\delta, \delta$ -Korrelation
32.56	C-3	CH_2	Kreuzsignal mit 3-H ₂
80.13	C-8	Cq	
82.06	C-9	$\equiv\text{C}$	
109.32	C-1	CH	1-H
114.09	C-6	CH_2	6Z-H und 6E-H
116.95	C-7	CH_2	7-H ₂
138.34	C-5	C	5-H
143.21	C-2	CH	2-H
143.82	C-4	Cq	

IR (CDCl₃) u.a.: 3300 s ($\equiv$ C-H); 3095 m ($=$ CH₂); 3020 w, 3000 w ($=$ CH₂); 2920 m, 2845 w (C-H); 2100 w (C $\equiv$ C); 1595 s (C=C); 1420 w (-CH₂); 1215 m; 990 w cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z (%) = 118 (13, M⁺), 117 (100, M⁺-1), 115 (33), 91 (40, C₇H₇⁺), 77 (22), 53 (26), 39 (40).

Elementaranalyse: Ber. C 91.47 H 8.53
C₉H₁₀ (118.18) Gef. C 91.56 H 8.46

trans-1-Ethynyl-4-methylen-1,5-hexadien (t-30)



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Signal- form	Prot.- zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung
2.80	d m.Fk.	1	9-H; $^4J_{9,1} = 2.2$ Hz	1.)
3.02	d m.Fk.	2	3-H ₂ ; $^3J_{3,2} = 6.8$ Hz Fk.mit 7-H ₂ und 1-H	2.)
5.01	s m.Fk.	1	7-H ₂ ; Fk.mit 3-H ₂	3.)
5.06	s m.Fk.	(1) 2		
5.09	d m.Fk.	(1)	6-EH; $^3J_{6E,5} = 10.8$ Hz Fk.mit 7-H	
5.20	d	1	6-ZH; $^3J_{6Z,5} = 17.5$ Hz	
5.50	dq	1	1-H; $^3J_{1,2} = 16.0$ Hz $^4J_{1,3} \approx ^4J_{1,9} \approx 2.1$ Hz	4.)
6.30	dt	1	2-H; $^3J_{2,1} = 16.0$ Hz $^3J_{2,3} = 6.8$ Hz	5.)
6.38	dd	1	5-H; $^3J_{5,6E} = 10.8$ Hz $^3J_{5,6Z} = 17.5$ Hz	6.)

- 1.) kleines Kreuzsignal mit Signal bei 5.50 ppm, 3.02 ppm
- 2.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 6.30 ppm; kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.50, 5.01 und 5.09 ppm.
- 3.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 3.02 ppm und 6.38 ppm.
- 4.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 6.30 ppm; kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.80 und 3.02 ppm.
- 5.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.50 ppm; kl. Kreuzsign. m. Sign. bei 3.02 ppm.
- 6.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 5.07 und 5.20 ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - δ, δ -Korrelation
34.90	C-3	CH_2	Kreuzsignal mit 3-H ₂
76.36	C-9	$\equiv\text{C}$	
77.10	C-8	Cq	
110.15	C-1	CH	1-H
114.11	C-6	CH_2	6Z-H
117.59	C-7	CH_2	7-H ₂
138.15	C-5	CH	5-H
143.35	C-4	Cq	
143.51	C-2	CH	2-H

IR (CDCl_3) u.a.: 3300 s ($\equiv\text{C-H}$); 3095 m ($=\text{CH}_2$); 3025 w, 3000 w
($=\text{CH}_2$); 2920 m, 2845 w ($\text{C}\equiv\text{C}$); 1670 w; 1600 s
($\text{C}=\text{C}$); 1420 w (CH_2); 1220 w; 990 w cm^{-1} .

MS (70 ev) : m/z (%) = 118 (12, M^+), 117 (100, $\text{M}^+ - 1$), 115 (44, $\text{M}^+ - \text{H}_2$)
103 (16, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 91 (40), 77 (20), 53 (18)
39 (39).

Elementaranalyse: Ber.: C 91.47 H 8.53
 C_9H_{10} (118.18) Gef.: C 91.61 H 8.46

6.3.6. Thermolyse von 5-syn- und anti-Ethynyl-2-methylenbicyclo [2.1.1]hexan in statischer Gasphase (Kinetik)

Je 4 μ L **s-9** bzw. **a-9** und 3 μ L Ethylbenzol als Standard wurden in dem in Kap.6.1.9. beschriebenen statischen System in der Gasphase bei den 7 Temperaturen thermolysiert: 96.9°C, 105.1°C, 111.3°C, 118.1°C, 123.5°C, 131.6°C und 137.5°C.

In einem Vorversuch wurde eine Mischung aus 62.3% **s-9** und 37.7% **a-9** bei 130°C thermolysiert. Nach 105 min ergab die Streumutation einen Anteil von 75.5% **s-9** und 24.5% **a-9**. Nach insgesamt 6h Thermolyse betrug das **s** $\rightleftharpoons$ **a**-Verhältnis 81 : 19. Es wurden keine weiteren Produkte registriert. Um die Bildung von Nebenprodukten gänzlich auszuschließen, wurde **s-9** bei 160.2°C und 205.3°C in statischer Gasphase thermolysiert (Tab.41 und 42). Bei 160.2°C trat nach 30 min das offenkettige Isomer **c-30** zu 0.35% auf. Zu diesem Zeitpunkt war das syn $\rightleftharpoons$ anti-Gleichgewicht bereits erreicht. Während nach vierstündiger Thermolyse die cis-Verbindung **c-30** 4.29% erreichte, wurde das offenkettige trans-Olefin **t-30** noch nicht gebildet. Die Bildung von **t-30** wurde bei T=205.3°C beobachtet. Hier war das Gleichgewicht zwischen **s-9** und **a-9** schon bei der ersten Probenentnahme nach 7 min eingestellt. Sowohl **c-30** als auch **t-30** wurden gebildet. Nach 150 min waren die Bicyclen fast vollständig in die offenkettigen Isomere umgewandelt. Das Verhältnis von **c-30** zu **t-30** bei ihrer Bildung ist konstant und beträgt 5:1 zu Gunsten der cis-Verbindung. Aus diesen orientierenden Vorversuchen konnte der Schluß gezogen werden, daß die syn $\rightleftharpoons$ anti-Gleichgewichtseinstellung im Temperaturbereich um 130°C meßbar sein sollte. Ferner zeigten diese Versuche, daß ein syn-anti-Gleichgewicht von etwa 80:20 zu erwarten sein sollte. Die Bildung offenkettiger Produkte wurde nur bei erhöhter Temperatur und nach Einstellung des syn $\rightleftharpoons$ anti-Gleichgewichts beobachtet. So konnte zur Berechnung der kinetischen Parameter die Summe von **s-9** + **a-9** = 100% gesetzt werden. Zur Bestimmung der kinetischen Daten wurden bei den einzelnen Thermolysetemperaturen jeweils bis zu 13 Proben in der in Kap.6.1.9. beschriebenen Weise gezogen. Sowohl **s-9** als auch **a-9** wurden bei jeder Temperatur thermolysiert. Es wurde versucht, das Reaktionsgleichgewicht für jede Temperatur von beiden Seiten ausgehend, einzustellen. In den Tabellen 43 - 58 ist die prozentuale Verteilung von **s-9** und **a-9** in Abhängigkeit von der Zeit und der Reaktionstemperatur zusammengestellt.

Zur gaschromatographischen Analyse der Proben wurden die Thermolysate jeweils in 20 μ L n-Heptan aufgenommen. Von dieser Lösung wurden Proben mindestens 2x analytisch überprüft. In den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte dieser Einspritzungen mit ihren Abweichungen angegeben. Im Anschluß an diese Tabellen sind die Gleichgewichtskonzentrationen von **s-9** und **a-9** angegeben. Ab T=123.5°C erscheint **c-30** nach langen Thermolysezeiten. Der prozentuale Anteil von **c-30** wird ebenfalls angegeben.

In der folgenden Tabelle sind die Retentionszeiten der einzelnen Produkte und die Säulenbedingungen angegeben.

Tab.40: AGC der Thermolyse von **9** (CW/KOH, 88m, 100°C)

Verbdg.	Ethylbenzol	a-9	s-9	c-30	t-30
t _R (sec)	750	1087	1310	1711	2310

Tab.41: Vorversuche zur Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase bei höherer Temperatur
P₀ = 0.4 mbar, T = 160.2°C

t(min)	s-9	a-9	c-30	t-30	Σ P/St
0	*99.45	0.55	--	--	1.26
7	83.86	16.14	--	--	1.21
15	80.23	19.77	--	--	1.19
30	78.32 ■(78.60)	21.33 (21.40)	0.35	--	1.13
60	77.97 (78.57)	21.27 (21.43)	0.76	--	1.02
120	77.26 (78.69)	20.92 (21.31)	1.82	--	0.87
240	75.59 (78.59)	20.13 (21.03)	4.29	--	0.66

*Beim Vorversuch wurde die auskondensierte Probe analytisch nur einmal erfaßt.

■In Klammern: eingestellte syn $\rightleftharpoons$ anti Gleichgewichtskonzentrationen.

Tab.42 : Vorversuche zur Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase bei höherer Temperatur

$P_0 = 0.4$ mbar, $T = 205.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	c-30	t-30	$\Sigma P/St$
0	*99.22	0.78	--	--	1.26
7	68.96 ■(76.68)	20.97 (23.32)	8.55	1.52	0.86
15	59.06 (77.02)	17.62 (22.98)	19.61	3.71	0.65
25	47.06 (77.47)	13.69 (22.53)	32.88	6.37	0.52
45	30.91 (80.08)	7.69 (19.92)	51.71	9.70	0.42
90	13.52 (81.21)	3.13 (18.79)	69.65	13.70	0.39
150	4.15 (79.80)	1.05 (20.20)	79.04	15.76	0.37
320	3.54	—	80.44	16.02	0.37
16h	3.23	—	80.36	16.41	0.35

*Beim Vorversuch wurde die auskondensierte Probe analytisch nur einmal erfaßt.

■In Klammern: eingestellte syn $\rightleftharpoons$ anti Gleichgewichtskonz.

Tab.43: Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.4$ mbar, $T_{kor} = 96.9^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	99.58 $\pm$ 0.01	0.42 $\pm$ 0.01	1.87 $\pm$ 0.02
60	99.17 $\pm$ 0.03	0.83 $\pm$ 0.03	1.87 $\pm$ 0.01
180	98.22 $\pm$ 0.0	1.78 $\pm$ 0.0	1.85 $\pm$ 0.01
360	96.85 $\pm$ 0.01	3.15 $\pm$ 0.01	1.86 $\pm$ 0.01
600	95.26 $\pm$ 0.01	4.74 $\pm$ 0.01	1.85 $\pm$ 0.0
890	93.59 $\pm$ 0.01	6.41 $\pm$ 0.01	1.86 $\pm$ 0.01
1430	90.81 $\pm$ 0.01	9.19 $\pm$ 0.01	1.82 $\pm$ 0.01
1970	88.66 $\pm$ 0.0	11.34 $\pm$ 0.0	1.84 $\pm$ 0.02
2830	86.42 $\pm$ 0.01	13.58 $\pm$ 0.01	1.80 $\pm$ 0.01
4310	84.10 $\pm$ 0.06	15.90 $\pm$ 0.06	1.77 $\pm$ 0.0
8630	81.99 $\pm$ 0.03	18.01 $\pm$ 0.03	1.74 $\pm$ 0.01
165 h	81.76 $\pm$ 0.0	18.24 $\pm$ 0.0	1.71 $\pm$ 0.0

Tab.44: Thermolyse von a-9 in statischer Gasphase

 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 96.9^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0	100.0	1.63
70	2.76 ± 0.03	97.24 ± 0.03	1.99 ± 0.01
260	9.56 ± 0.04	80.44 ± 0.04	1.99 ± 0.02
500	17.54 ± 0.04	82.46 ± 0.04	2.02 ± 0.02
800	25.95 ± 0.02	74.05 ± 0.02	2.03 ± 0.01
1500	41.86 ± 0.04	58.14 ± 0.04	1.99 ± 0.01
1980	49.95 ± 0.06	50.05 ± 0.06	2.00 ± 0.0
3180	63.59 ± 0.08	36.41 ± 0.08	1.97 ± 0.0
4620 *	72.36 ± 0.06	27.64 ± 0.06	1.93 ± 0.0
6300	77.42 ± 0.07	22.58 ± 0.07	1.99 ± 0.01
8940	80.58 ± 0.06	19.42 ± 0.06	1.88 ± 0.02
10500	81.06 ± 0.01	18.94 ± 0.01	1.87 ± 0.0
203 h	81.505 ± 0.15	18.495 ± 0.015	1.82 ± 0.0

* Zur Auswertung wurden nur die ersten 7 Werte herangezogen.
 $K_a = 81.505/18.495 = 4.40687$ (203 h). Zur Auswertung wird K_a benutzt, da $a \rightarrow s$ schneller abläuft und auf Grund der längeren Thermolysezeit das Gleichgewicht besser erreicht sein sollte.

Tab.45: Thermolyse von a-9 in statischer Gasphase

 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 105.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0.0	100.0	1.50
45	4.39 ± 0.04	95.61 ± 0.04	1.67 ± 0.01
135	12.54 ± 0.05	87.46 ± 0.05	1.68 ± 0.01
255	22.11 ± 0.01	77.89 ± 0.01	1.69 ± 0.01
435	33.91 ± 0.01	66.09 ± 0.01	1.66 ± 0.01
615	42.91 ± 0.1	57.09 ± 0.1	1.69 ± 0.01
910	54.57 ± 0.04	45.43 ± 0.04	1.67 ± 0.01
1460	67.37 ± 0.1	32.63 ± 0.1	1.66 ± 0.02
2170	75.11 ± 0.01	24.89 ± 0.01	1.66 ± 0.02
3190	79.42 ± 0.01	20.58 ± 0.01	1.61 ± 0.01
4395	80.82 ± 0.0	19.18 ± 0.0	1.58 ± 0.01

Tab.46: Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.4 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 105.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	99.60 $\pm$ 0.04	0.40 $\pm$ 0.04	1.865 $\pm$ 0.015
30 *	98.97	1.03	1.78
75	98.02 $\pm$ 0.04	1.98 $\pm$ 0.04	1.79 $\pm$ 0.01
150	96.62 $\pm$ 0.03	3.38 $\pm$ 0.03	1.78 $\pm$ 0.0
255	94.72 $\pm$ 0.02	5.28 $\pm$ 0.02	1.79 $\pm$ 0.01
440	91.84 $\pm$ 0.0	8.16 $\pm$ 0.0	1.81 $\pm$ 0.0
680	89.19 $\pm$ 0.02	10.81 $\pm$ 0.02	1.77 $\pm$ 0.0
975	86.55 $\pm$ 0.1	13.45 $\pm$ 0.1	1.78 $\pm$ 0.01
1520	83.83 $\pm$ 0.09	16.17 $\pm$ 0.09	1.76 $\pm$ 0.0
1975	82.71 $\pm$ 0.02	17.29 $\pm$ 0.02	1.74 $\pm$ 0.01
2995	81.62 $\pm$ 0.04	18.38 $\pm$ 0.04	1.69 $\pm$ 0.0
78.9h**	80.97 $\pm$ 0.0	19.03 $\pm$ 0.0	1.65 $\pm$ 0.01
100.9h	81.16 $\pm$ 0.01	18.84 $\pm$ 0.01	1.59 $\pm$ 0.01
119.9h	81.175 $\pm$ 0.01	18.825 $\pm$ 0.01	1.56 $\pm$ 0.0

* Diese Probe wurde nur einmal analysiert.

** Zur Auswertung wurden die ersten 10 Werte genommen
 $K_s = \mathbf{s-9} / \mathbf{a-9} = 81.175/18.825 = 4.31208 \quad (119.9 \text{ h})$

Tab.47: Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 111.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	99.62 $\pm$ 0.05	0.38 $\pm$ 0.05	2.64 $\pm$ 0.06
15	98.95 $\pm$ 0.01	1.05 $\pm$ 0.01	2.56 $\pm$ 0.03
40	97.87 $\pm$ 0.02	2.13 $\pm$ 0.02	2.54 $\pm$ 0.02
85	96.18 $\pm$ 0.06	3.82 $\pm$ 0.06	2.55 $\pm$ 0.0
145	94.03 $\pm$ 0.04	5.97 $\pm$ 0.04	2.54 $\pm$ 0.02
235	91.48 $\pm$ 0.01	8.52 $\pm$ 0.01	2.53 $\pm$ 0.01
355	88.88 $\pm$ 0.09	11.12 $\pm$ 0.09	2.52 $\pm$ 0.01
535	86.03 $\pm$ 0.0	13.97 $\pm$ 0.0	2.50 $\pm$ 0.01
775	83.70 $\pm$ 0.05	16.30 $\pm$ 0.05	2.47 $\pm$ 0.0
23h5min	81.55 $\pm$ 0.03	18.45 $\pm$ 0.03	2.42 $\pm$ 0.03

$K_s = \mathbf{s-9/a-9} = 81.55/18.45 = 4.4200 \quad (23 \text{ h})$

Tab.48: Thermolyse von **a-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 111.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0	100.0	1.83
30	5.79 ± 0.1	94.21 ± 0.1	1.86 ± 0.03
75	13.65 ± 0.01	86.35 ± 0.01	1.87 ± 0.02
135	22.73 ± 0.02	77.27 ± 0.02	1.84 ± 0.01
225	34.15 ± 0.04	65.85 ± 0.04	1.82 ± 0.0
345	45.89 ± 0.09	54.11 ± 0.09	1.81 ± 0.01
525	58.11 ± 0.02	41.89 ± 0.02	1.81 ± 0.01
765	67.81 ± 0.0	32.19 ± 0.0	1.82 ± 0.02
1065	74.19 ± 0.04	25.81 ± 0.04	1.81 ± 0.0
1960 *	79.98 ± 0.13	20.02 ± 0.13	1.75 ± 0.0
78 h	80.88 ± 0.09	19.12 ± 0.09	1.60 ± 0.01

* Zur Auswertung wurden die ersten 8 Werte benutzt.

$K_a = s-9/a-9 = 80.88/19.12 = 4.23013$ (78 h)

Als Gleichgewichtskonstante wurde K_a verwendet, da die Thermolysezeit hier wesentlich länger ist als bei K_s .

Tab.49: Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.4 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 118.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	99.57 ± 0.04	0.43 ± 0.04	2.03 ± 0.01
10 *	98.75 ± 0.01	1.25 ± 0.01	1.97 ± 0.01
20	97.77 ± 0.02	2.23 ± 0.02	2.01 ± 0.01
35	96.62 ± 0.01	3.38 ± 0.01	2.0 ± 0.03
65	94.35 ± 0.02	5.65 ± 0.02	1.98 ± 0.01
105	91.90 ± 0.05	8.10 ± 0.05	1.96 ± 0.01
165	88.95 ± 0.01	11.05 ± 0.01	1.96 ± 0.0
255	85.81 ± 0.06	14.19 ± 0.06	1.95 ± 0.01
375	83.42 ± 0.01	16.58 ± 0.01	1.91 ± 0.0
555 *	81.27 ± 0.02	18.73 ± 0.02	1.91 ± 0.01
22h40	80.165 ± 0.05	19.835 ± 0.05	1.79 ± 0.01

* Diese Werte wurden nicht zur Auswertung mit herangezogen.

$K_s = s-9/a-9 = 80.165/19.835 = 4.04159$ (22.66 h)

Tab.50: Thermolyse von **a-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.35 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 118.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0	100.0	2.39
15	5.86 ± 0.08	94.14 ± 0.08	2.45 ± 0.02
30	11.15 ± 0.02	88.85 ± 0.02	2.47 ± 0.02
55	19.61 ± 0.07	80.39 ± 0.07	2.42 ± 0.02
95	30.46 ± 0.11	69.54 ± 0.11	2.45 ± 0.01
155	43.15 ± 0.07	56.85 ± 0.07	2.40 ± 0.02
245	55.40 ± 0.03	44.60 ± 0.03	2.40 ± 0.01
365	66.30 ± 0.11	33.70 ± 0.11	2.36 ± 0.0
495	72.79 ± 0.03	27.21 ± 0.03	2.39 ± 0.01
740	78.21 ± 0.07	21.79 ± 0.07	2.31 ± 0.01
28 h	80.26 ± 0.11	19.74 ± 0.11	2.20 ± 0.01

$$K_a = s-9/a-9 = 80.26/19.74 = 4.0658 \quad (28 \text{ h})$$

$$K_{exp.} = 4.0537$$

Tab.51: Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 123.5^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	99.45 ± 0.02	0.55 ± 0.02	2.21
9	97.98 ± 0.02	2.02 ± 0.02	2.15 ± 0.03
20 *	96.54 ± 0.0	3.46 ± 0.0	2.92 ± 0.0
35	94.38 ± 0.03	5.62 ± 0.03	2.14 ± 0.02
65 *	90.75 ± 0.04	9.25 ± 0.04	2.91 ± 0.01
95	88.10 ± 0.01	11.90 ± 0.01	2.10 ± 0.02
60 *	84.49 ± 0.01	15.51 ± 0.01	2.87 ± 0.02
155	84.58 ± 0.0	15.42 ± 0.0	2.06 ± 0.0
260	82.0 ± 0.02	18.0 ± 0.02	2.05 ± 0.0
315 *	80.99 ± 0.04	19.01 ± 0.04	2.76 ± 0.01
455**	80.35 ± 0.01	19.65 ± 0.01	1.99 ± 0.01

* Zeitversetzte zweite Thermolyse.

** Zwischen 10 und 24 h wurden 3 weitere Proben gezogen, die das Gleichgewicht alle schon erreicht zu haben schienen. K_s wurde aus dem Mittelwert aller drei Proben bestimmt.

$$K_s = s-9/a-9 = 80.045/19.955 = 4.01128 \quad (24 \text{ h})$$

Tab.52: Thermolyse von **a-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.4 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 123.5^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0	100.0	2.64
10	6.89 ± 0.0	93.11 ± 0.0	2.62 ± 0.04
20	13.13 ± 0.07	86.87 ± 0.07	2.59 ± 0.02
35	21.29 ± 0.08	78.71 ± 0.08	2.60 ± 0.02
65	36.91 ± 0.04	63.09 ± 0.04	2.58 ± 0.0
110	51.03 ± 0.08	48.97 ± 0.08	2.57 ± 0.02
170	62.61 ± 0.06	37.39 ± 0.06	2.55 ± 0.01
260	71.63 ± 0.04	28.37 ± 0.04	2.53 ± 0.01
410	77.54 ± 0.01	22.46 ± 0.01	2.55 ± 0.0
75 h*	80.0 ± 0.06	20.00 ± 0.06	1.54 ± 0.0

* Bei diesem späten Zeitpunkt trat erstmals das offenkettige **c-30** Isomer zu 1.64% auf.

$K_a = s-9/a-9 = 80/20 = 4.00$ (75 h)

Tab.53: Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.4 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 131.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0 *	99.45	0.55	2.32
6	97.48 ± 0.06	2.52 ± 0.06	2.45 ± 0.01
12	95.43 ± 0.04	4.57 ± 0.04	2.42 ± 0.01
20	93.11 ± 0.01	6.89 ± 0.01	2.36 ± 0.01
30	90.68 ± 0.04	9.33 ± 0.04	2.35 ± 0.0
45	87.90 ± 0.06	12.10 ± 0.06	2.33 ± 0.03
65	85.33 ± 0.04	14.67 ± 0.04	2.33 ± 0.02
95	82.76 ± 0.08	17.24 ± 0.08	2.31 ± 0.01
145	80.85 ± 0.02	19.15 ± 0.02	2.27 ± 0.02
205**	80.03 ± 0.03	19.97 ± 0.03	2.21 ± 0.0

* Es wurde nur 1 Probe injiziert.

** Es wurden zwischen 7 h und 28.3 h noch 3 Proben gezogen aus deren Mittelwert K_s bestimmt wurde.

$K_s = s-9/a-9 = 79.62/20.38 = 3.90598$ (28.3 h)

Die auskondensierte Probe zeigte **c-30** zu 1.56% und **t-30** zu 0.18%. Zur Auswertung kamen die ersten 7 Proben.

Tab.54: Thermolyse von **a-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 131.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0.0	100.0	2.21
7	10.33 ± 0.0	89.67 ± 0.0	2.25 ± 0.01
15	20.42 ± 0.12	79.58 ± 0.12	2.24 ± 0.02
26	31.98 ± 0.01	68.02 ± 0.01	2.24 ± 0.02
42	44.66 ± 0.13	55.34 ± 0.13	2.23 ± 0.02
67	57.94 ± 0.07	42.06 ± 0.07	2.23 ± 0.0
107	69.64 ± 0.01	30.36 ± 0.01	2.19 ± 0.0
167	76.38 ± 0.03	23.62 ± 0.03	2.16 ± 0.0
257	78.96 ± 0.02	21.04 ± 0.02	2.12 ± 0.0
10 h	79.50 ± 0.02	20.50 ± 0.02	1.94 ± 0.01
25 h	79.57 ± 0.01	20.43 ± 0.01	1.52 ± 0.01

$$K_a = s-9/a-9 = 79.57/20.43 = 3.89476$$

$$K_{exp.} = 3.895961$$

Die auskondensierte Probe zeigte **c-30** zu 1.42% an.

Tab.55: Thermolyse von **s-9** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 137.5^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	99.63 ± 0.02	0.37 ± 0.02	1.67 ± 0.02
7	95.27 ± 0.02	4.73 ± 0.02	1.65 ± 0.01
14	91.86 ± 0.0	8.14 ± 0.0	1.65 ± 0.01
22	88.85 ± 0.03	11.15 ± 0.03	1.65 ± 0.01
32	86.25 ± 0.05	13.75 ± 0.05	1.60 ± 0.01
43	84.05 ± 0.06	15.95 ± 0.06	1.60 ± 0.0
58	82.15 ± 0.02	17.85 ± 0.02	1.59 ± 0.01
78	80.84 ± 0.04	19.16 ± 0.04	1.59 ± 0.02
108 *	79.80 ± 0.01	20.20 ± 0.01	1.55 ± 0.01

* Es wurden bis 73.5 h noch 4 weitere Proben gezogen, aus deren Mittelwert K_s gebildet wurde.

$$K_s = s-9/a-9 = 79.266/20.734 = 3.82299$$

Die auskondensierte Probe enthielt 15.90% **c-30** und 2.35% **t-30**.

Tab.56: Thermolyse von **a-9** in statischer Gasphase $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 137.5^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0.0	100.0	1.74
7	16.60 ± 0.07	83.40 ± 0.07	1.68 ± 0.02
15	31.96 ± 0.10	68.04 ± 0.10	1.66 ± 0.0
25	45.51 ± 0.02	54.49 ± 0.02	1.66 ± 0.02
37	56.67 ± 0.06	43.33 ± 0.06	1.64 ± 0.01
52	65.70 ± 0.11	34.30 ± 0.11	1.64 ± 0.02
70	71.47 ± 0.05	28.53 ± 0.05	1.64 ± 0.04
90	75.47 ± 0.05	24.53 ± 0.05	1.61 ± 0.0
120 *	77.80 ± 0.01	22.20 ± 0.01	1.57 ± 0.02

* Es wurden 2 weitere Proben nach 5 und 8 h gezogen, aus deren Mittelwert K_a gebildet wurde.

$K_a = s-9/a-9 = 79.1575/20.8425 = 3.79789$

$K_{exp.} = 3.814665$

Die letzte Probe enthielt **c-30** zu 0.74%

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der $syn \rightleftharpoons anti$ Gleichgewichtseinstellung wurde **a-9** zusätzlich bei sehr niedrigem Druck von 0.05 mbar (0.5 μ L Substanz und 0.5 μ L Standard) und bei höherem Druck von 5.3 mbar (mit n-Heptan) thermolysiert. Die folgenden Tabellen geben die Produktverteilungen zu den einzelnen Thermolysezeitpunkten wieder.

Tab.57: Thermolyse von **a-9** in statischer Gasphase bei niedrigem Druck $P_0 = 5.0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$, $T_{kor} = 131.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0.0	100.0	2.34
7	9.28 ± 0.02	90.72 ± 0.02	2.19 ± 0.02
15	18.32 ± 0.12	81.68 ± 0.12	2.22 ± 0.05
25	28.18 ± 0.07	71.82 ± 0.07	2.17 ± 0.03
40	39.64 ± 0.17	60.36 ± 0.17	2.18 ± 0.03
65	53.52 ± 0.14	46.48 ± 0.14	2.17 ± 0.03
105	65.99 ± 0.17	34.01 ± 0.17	2.15 ± 0.03
165	74.64 ± 0.10	25.39 ± 0.10	2.09 ± 0.02
255	78.06 ± 0.06	21.94 ± 0.06	2.12 ± 0.01
47h, 15	77.725 ± 0.24	22.275 ± 0.24	1.23 ± 0.01

Tab.58: Thermolyse von **a-9** in statischer Gasphase bei hohem Druck
 $P_0 = 4.0 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 131.6^\circ\text{C}$

t (min)	s-9	a-9	$\Sigma P/St$
0	0.0	100.0	
7	9.83 ± 0.01	90.17 ± 0.01	1.54 ± 0.01
15	20.40 ± 0.01	79.60 ± 0.01	1.53 ± 0.01
25	31.19 ± 0.24	68.81 ± 0.24	1.50 ± 0.01
40	43.98 ± 0.04	56.02 ± 0.04	1.50 ± 0.01
65	58.47 ± 0.25	41.53 ± 0.25	1.47 ± 0.01
105	69.87 ± 0.60	30.13 ± 0.60	1.46 ± 0.03
165	76.59 ± 0.15	23.41 ± 0.15	1.44 ± 0.01
6h 15	79.06 ± 0.07	20.94 ± 0.07	1.40 ± 0.01
22h, 20*	79.30 ± 0.14	20.70 ± 0.14	1.00 ± 0.0

* Die auskondensierte Probe zeigte das cis Isomer **c-30** mit 1.10% an.

$$K''_a = s-9/a-9 = 79.30/20.70 = 3.8309 \quad (22.33 \text{ h})$$

Zur Berechnung der kinetischen Parameter wurde für jeden Zeitpunkt und jede Temperatur die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) nach dem Ansatz für eine reversible Reaktion 1. Ordnung (s. Kap. 6.2.11.) berechnet. In den folgenden Tabellen sind die durch lineare Regression bestimmten Mittelwerte mit Standardabweichung für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Ebenfalls aufgeführt sind die individuellen Geschwindigkeitskonstanten.

Tab.59: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten
als Funktion der Temperatur ausgehend von **s-9**

T/°C	$(k_a + k_s)_s$ $\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	K _{exp.}	$(k_a)_s$ $\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	$(k_s)_s$ $\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
96.9	7.5391±0.0089* (±1.18%)	4.40687 (K _a)	6.1447	1.3944
105.1	20.930±0.097 (±0.46%)	4.31208 (K _s)	16.990	3.9400
111.3	40.271±0.126 (±0.31%)	4.23013 (K _a)	32.571	7.6999
118.1	79.709±0.384 (±0.48%)	4.04159 (K _s)	63.899	15.810
123.5	140.70±2.869 (±2.03%)	4.01128 (K _s)	112.62	28.076
131.6	320.36±1.357 (±0.42%)	3.90605 (K _s)	255.06	65.299
137.5	547.79±11.57 (±2.11%)	3.81464 (K)	434.02	113.78

*Werte hier nicht gerundet zur Vermeidung der Akkumulation
von Rundungsfehlern

Tab.60: Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten
als Funktion der Temperatur ausgehend von **a-9**

T/°C	$(k_a + k_s)_a$ $\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	K _{exp.}	$(k_a)_a$ 10^6 6s^{-1}	$(k_s)_a$ 10^6 s^{-1}
96.9	7.9419±0.0022 (±0.24%)	4.40687 (K _a)	6.4730	1.4689
105.1	20.325±0.132 (±0.64%)	4.31209 (K _s)	16.499	3.8261
111.3	39.057±0.266 (±0.68%)	4.23013 (K _a)	31.589	7.4677
118.1	82.448±0.920 (±1.11%)	4.04159 (K _s)	66.094	16.353
123.5	140.74±1.832 (±1.30%)	4.01127 (K _s)	122.655	28.0846
131.6	320.56±0.892 (±0.27%)	3.89596 (K)	255.086	65.4744
137.5	556.80±3.08 (±0.55%)	3.81466 (K _s)	441.15	115.674

Tab.61: Kinetische Parameter zu den Druckversuchen
T=131.6°C

P ₀ (mbar)	(k _a +k _s) _a ·10 ⁶ s ⁻¹	K _{exp.}	(k _a) _a 10 ⁶ s ⁻¹	(k _s) _a 10 ⁶ s ⁻¹
0.3	320.56±0.89 (±0.27%)	3.89596 (K)	255.086	65.4744
4.0	341.65±1.30 (±0.38%)	3.8309 (K _a)	270.93	70.722
0.05	316.13±3.25 (±1.02%)	3.5568 (K _a)	246.75	69.347

Unter Verwendung der oben angeführten k-Werte wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die folgenden Arrheniusgleichungen berechnet:

$$\lg((k_a + k_s)_s / s^{-1}) = (13.61 \pm 0.15) - (31.69 \pm 0.27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = - 0.99982$$

$$\lg(k_{as} / s^{-1}) = (13.40 \pm 0.16) - (31.48 \pm 0.28 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = - 0.99980$$

$$\lg(k_{ss} / s^{-1}) = (13.40 \pm 0.13) - (32.58 \pm 0.23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = - 0.99987$$

$$\lg((k_a + k_s)_a / s^{-1}) = (13.61 \pm 0.06) - (31.68 \pm 0.10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = - 0.99997$$

$$\lg(k_{aa} / s^{-1}) = (13.47 \pm 0.15) - (31.59 \pm 0.27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = - 0.99981$$

$$\lg(k_{sa} / s^{-1}) = (13.40 \pm 0.07) - (35.58 \pm 0.13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})/\theta$$

$$R = - 0.99996$$

6.4. Synthese von 5 syn- und anti-Vinyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-11 und a-11)

6.4.1. Allyltriphenylphosphoniumbromid⁶²⁾

In einen ausgeheizten, N₂-gespülten 500 ml Rundkolben, ausgerüstet mit einem Rückflußkühler wurden 104.0 g (0.4 mol) Triphenylphosphin, 60.0 g (0.5 mol) Allylbromid, sowie 150 ml Benzol (trocken) gegeben. Beide Komponenten wurden in trockenem Benzol über Nacht stehengelassen und danach 3h zum Sieden erhitzt. Der Kolben wurde auf Raumtemp. abgekühlt, das Salz abgesaugt und mehrmals mit Benzol gewaschen. Schließlich wurde es bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Ausb.: 136 g (0.355 mol) = 89% d.Th.

Lit.⁶²⁾ = 94% d.Th.

Schmp.: 210°C Lit.⁶²⁾ = 209-214°C

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
4.70	dd	2	P-CH ₂ ; J _{P-C-H} = 15 Hz J _{C-H₂-C-H} = 5 Hz
5.16-5.66	komplex	3	-CH=CH ₂
7.50-8.00	m	15	H-aromat.

6.4.2. cis- und trans-1-Vinyl-4-methylen-1.5-hexadien (c-29,t-29)
(cis- und trans-6-Methylen-1,3,5-octatrien)

Zu einer bei Raumtemp. unter N₂-Atmosphäre gerührten Suspension von 35.9 g (93.7 mmol) Wittig Salz in 100 ml abs. Ether wurden 58 ml n-Butyllithium-Lösung langsam (1.6 M in n-Hexan; 92.8 mmol) durch ein Septum injiziert. Bei Zugabe der n-BuLi-Lsg. verfärbte sich die Reaktionsmischung unter Sieden rot. Nach 30 minütigem Nachrühren wurden 6.0 g (62.5 mmol) Aldehyd **45** durch das Septum injiziert. Hierbei bildete sich ein gelber Niederschlag in der roten Lösung. Nach beendeter Zugabe erhielt man eine hellgelbe Mischung, die sich anfangs schwierig, später jedoch gut rühren ließ. Über Nacht wurde am Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. abgekühlt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert. Das Destillat wog 48 g und wurde AGC analysiert.

AGC: Säule 1, 110°C
t_R (**t-29**):1101 sec
t_R (**c-29**):1123 sec
t-29/c-29 = 45/55

Der gemeinsame Anteil am Gemisch betrug 1.3% (= 0.624 g = 5.2 mmol)

Ausb.: ca. 8.3%.

Das Produktgemisch wurde PGC getrennt.

PGC: Säule A, 140°C, 100 ml N₂/min
t_R (**c-29** und **t-29**) : 30 min

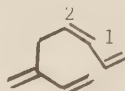
Die Isomere ließen sich untereinander nicht auftrennen; das Gemisch war 95% rein gegenüber anderen Verunreinigungen. Es wurde in CDCl₃ aufgenommen und erneut PGC getrennt.

PGC: Säule B, 80°C, 150 ml He/min
tr (**c-29** und **t-29**):30 min
Säule L, 60°C, 150 ml He/min
t_R (**c-29** und **t-29**) = 26 min
Säule E, 100°C, 150 ml He/min
t_R (**c-29** und **t-29**) = 24 min

Bei beiden Säulen wurde erneut keine Antrennung der Isomeren festgestellt. Für weitere Umsetzungen mußte daher das Isomergemisch benutzt werden.

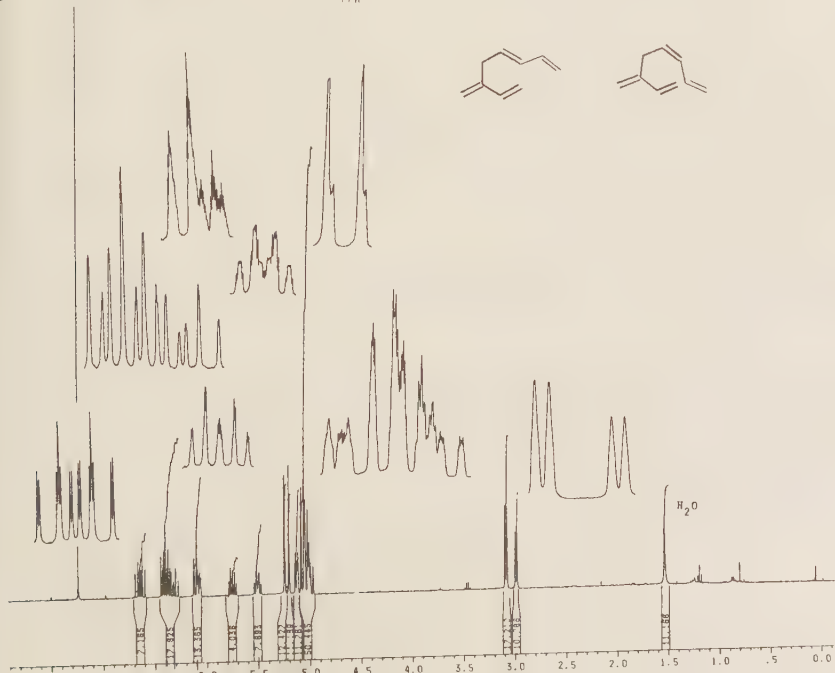
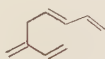
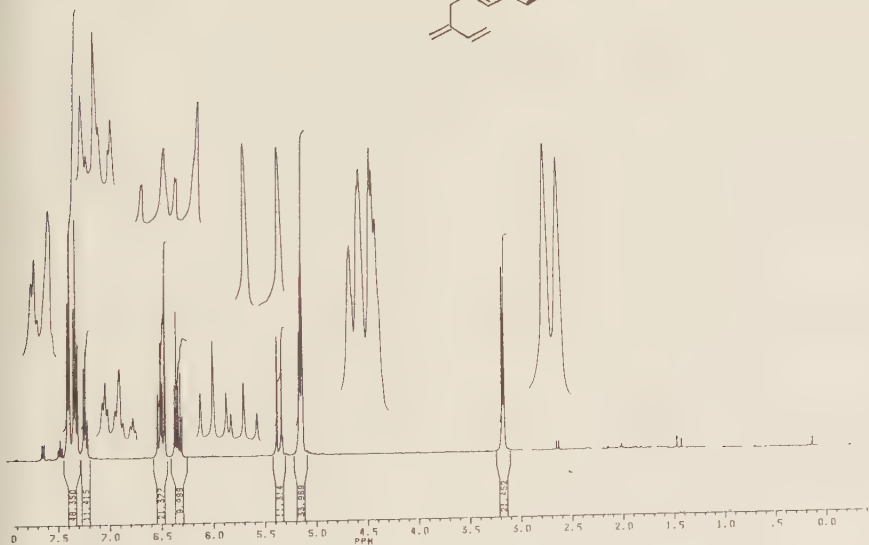
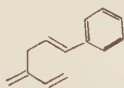
Um das ^1H -NMR-Gemischspektrum genau interpretieren zu können, wurde unter großem Substanzverlust (die GC-Falle wurde jeweils nach Beginn des Peakanstiegs für nur 3 sec zum Substanzkondensieren verwendet. GC: Säule L, 60°C , 150 ml He/min) ein Isomer in geringen Mengen nahezu rein gewonnen. (AGC: Säule 4, 100°C , t_R (c-29) = 926 sec, 93.5% rein.) Durch Vergleich dieses Spektrums mit dem des Gemisches konnten nun beide Isomere zweifelsfrei zugeordnet werden.

cis-1-Vinyl-4-methylen-1,5-hexadien(c-29)



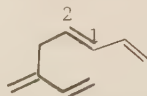
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.08	d m.Fk.	2	3-H ₂ ; $^3J_{3,2} = 7.5$ Hz
5.02	s m.Fk.	(1)	7-H ₂
5.05	s m.Fk.	(1)	
5.07	d m.Fk.	(1)	9E-H; $^3J_{9E,8} = 11.5$ Hz
5.12	d m.Fk.	(1)	6E-H; $^3J_{6E,5} = 10.5$ Hz
5.22	d m.Fk.	(1)	9Z-H; $^3J_{9Z,8} = 17$ Hz
5.23	d m.Fk.	(1)	6-ZH; $^3J_{6Z,5} = 17.3$ Hz
5.50	dtm.Fk.	1	2-H; $^3J_{2,1} = 11.0$ Hz; $^3J_{2,3} = 7.5$ Hz
6.10	t m.Fk.	1	1-H; $^3J_{1,2} = 11.0$ Hz = $^3J_{1,6}$
6.40	dd	1	5-H; $^3J_{5,6Z} = 17.3$ Hz; $^3J_{5,6E} = 10.8$ Hz
6.65	dddd	1	8-H; $^3J_{8,9Z} = 17$ Hz, $^3J_{8,9E} = 11.5$ Hz $^3J_{8,1} = 10$ Hz $^4J_{8,2} = 1.5$ Hz



Aus dem Spektrum des **c-29/t-29** Gemisches ergibt sich:

trans-1-Vinyl-4-methylen-1,5-hexadien (t-29)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.99	d m.Fk.	2	3-H ₂ ; $^3J_{3,2} = 7.0 \text{ Hz}$
4.97	d m.Fk.	1	9E-H o.6E-H; $^3J = 10.5 \text{ Hz}$
ca.5.02	d m.Fk.	1	9Z-H o.6Z-H; $^3J = 17 \text{ Hz}$
5.0-5.1	teilw.verd. von c-	4	7-H ₂ , 9E-H o.6E-H 9Z-H o.6Z-H
5.75	dtq .	1	2-H; $^3J_{2,1} = 15.0 \text{ Hz}$; $^3J_{2,3} = 7.0 \text{ Hz}$ $J_{2,8} \approx J_{2,9E} \approx J_{2,9Z} < 1 \text{ Hz}$
6.09	dd m.Fk. teilw.verd.	1	1-H; ($^3J_{1,2} = 15.0 \text{ Hz}$) $^3J_{1,8} = 10.5 \text{ Hz}$
6.32	dt	1	8-H; $^3J_{8,9Z} = 17.0 \text{ Hz}$, $^3J_{8,9E} = 10.5 \text{ Hz}$, $^3J_{8,1} = 10.5 \text{ Hz}$
6.39	dd	1	5-H; $^3J_{5,6Z} = 17.5 \text{ Hz}$; $^3J_{5,6E} = 10.5 \text{ Hz}$

Elementaranalyse (c-29/t-29 Gemisch)	Ber.:	C 89.94	H 10.06
C_9H_{12} (120.20)	Gef.:	C 89.94	H 10.09

6.4.3. 5-syn- und anti- Vinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**s-11** und **a-11**)

0.1 bis 1%ige Lösungen der Tetraene **c-29** und **t-29** in Aceton wurden photolysiert. Der Photolyseverlauf wurde gaschromatographisch verfolgt.

AGC : Säule 1, 110°C

Tab.62 gibt einen charakteristischen Photolyseverlauf einer 1%igen Lösung wieder.

Tab.62: Photocyclisierung von c-29 und t-29 in Aceton

Verbdg t _R in s t(min)	s-11 1073	a-11 1120	t-29 1181	c-29 1205	ΣP/S
0	—	—	40.89	59.11	4.84
2	69.13 (92.50)	5.63 (7.50)	13.09	12.14	4.73
5	92.98	7.02	—	—	4.44

*In Klammern ist jeweils das photochem. Gleichgewicht angegeben

Die Photolysen sind innerhalb weniger min beendet, jedoch ist die Bildung des anti-Bicyclus so gering, daß sich seine Isolierung durch PGC nicht lohnt. Bei einer 0.1%igen Photolyselsg. ist das Verhältnis a:s noch ungünstiger. Isomerisierung auf der Säule unter Analysenbedingungen wurde ausgeschlossen, da beim Übergang zu schonenderen Bedingungen keine wesentlichen Unterschiede im a:s-Verhältnis auftraten.

Tab.63: Charakteristischer Photolyseverlauf einer 0.1%igen Lösung von c-29 und t-29 in Aceton

AGC : Säule 3, 70°C

Verbdg t _R in s t(min)	s-11 413	a-11 451	t-29 777	c-29 794	ΣP/S
0	—	—	34.11	65.89	1.04
15	90.77	9.23	—	—	0.96

Injektion einer Probe bei 80°C und bei 55°C ergab identische Ergebnisse.

150 µL Tetraengemisch wurden unsensibilisiert in 10 ml Pentan bestrahlt. Die Photocyclisierung erfolgte sehr viel langsamer. Nach 5 min wurde erst eine Spur s-11 gebildet. Nach 45 min waren die Tetraene immer noch Hauptprodukt. Erst jetzt konnte man etwas a-11 erkennen. Allerdings war zu diesem Zeitpunkt schon fast die Hälfte der Substanzen polymerisiert.

Tab.64: Photolyseverlauf einer 1.5%igen Lösung in Pentan mit einer Spur Aceton

AGC : Säule 4, 100°C

Verbdg t _R in s t(min)	s-11 723	a-11 763	t-29 895	c-29 919
0	—	—	37.72	62.28
15	17.38	Spur	33.68	48.93
45	57.31 (92.73)*	4.50 (7.27)	16.77	21.42
75	78.70 (91.89)	6.95 (8.11)	7.22	7.13

*In Klammern ist jeweils das photochem. Gleichgewicht angegeben

Auf Grund der ungünstigen photochemischen syn-anti Gleichgewichtskonzentrationen wurden s-11 und a-11 auf anderem Wege hergestellt.

6.4.4. 5 syn-Vinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (s-11)

Katalytische Hydrierung von 5-syn-Ethynyl-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (s-9)

Allgemeine Vorschrift für die Hydrierung:

Eine Spatelspitze Katalysator (Pd/C, unterschiedlicher Konzentration) wurde in 2 ml n-Pentan bzw. n-Heptan in einem 5 ml 2-Halskolben suspendiert. Der Kolben wurde in einem Eisbad gekühlt, um Verdampfung des Lösungsmittels zu verhindern. Nun wurde mittels Wasserstrahlpumpe evakuiert. Der Hahn wurde geschlossen und der Schlauch zur Wasserstrahlpumpe mit einem Schlauch zur Dosierburette des Wasserstoffs ausgetauscht. Unter kräftigem Rühren wurde der Katalysator 5 min vorhydriert. Nun wurde jeweils 30 µL Substanz (GC getrennt), verdünnt mit dem jeweiligen Lösungsmittel, durch ein Septum zur Suspension injiziert. Nach definierten Zeitintervallen wurde die Hydrierung durch Belüftung abgebrochen und gaschromatographisch untersucht. Wie oben angegeben, wurde erneut Vakuum gezogen, mit H₂ beschickt und dann in Intervallen bis zum Ende weiterhydriert.

Der Katalysator "1%Pd/C" bzw. "0.5%Pd/C" wurde durch Vermischen von 5% Pd/C mit der entsprechenden Menge an Aktivkohle erhalten.
AGC: Säule 4, 100°C

Tab.65: Charakteristische Hydrierung von **s-9** zu **s-11**

Katalysator	t(min)	% s-9 t _R :955 sek.	% s-11 t _R :716 sek.	%? t _R :663 sek.
a) 10%Pd/C	0	100.0	—	—
	2	89.7	10.3	—
	3.5	82.1	17.9	—
	7	60.0	33.7	6.3
	10	25.1	49.1	25.8
b) 5%Pd/C	0	100.0	—	—
	10	87.7	11.3	1.0
	25	60.1	35.3	4.6
	40	46.9	46.1	7.0
	60	23.8	64.5	11.7
	*70	8.1	75.4	15.5
	**	—	75.6	23.4
c) 1%Pd/C	0	100.0	—	—
	5	98.5	1.5	—
	■ 60	84.0	13.6	2.4
	80	72.0	24.6	3.4
	■100	45.6	47.6	6.8
	■115	25.5	64.8	9.7
	130	20.9	68.8	10.3
	160	10.4	77.4	12.2
	185	2.3	82.1	15.6
d)0.5%Pd/C	0	100.0	—	—
	■ 5	86.2	11.7	2.1
	■ 15	70.3	26.7	3.0
	45	37.3	58.2	4.5
	■ 70	22.5	72.2	5.4
	100	12.0	81.8	6.2
	135	5.1	87.6	7.3
	175	3.4	88.2	8.4

* Hydrierung wurde hier gestoppt.

**Kolben wurde über Nacht im Kühlschrank über kl. Menge Kat. stehengelassen

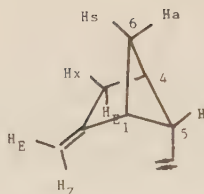
■ erneute Zugabe von Katalysator

Nachdem vom Katalysator filtriert worden war, wurde das Lösungsmittel sehr langsam abdestilliert. Die erhaltene Lösung konnte dann PGC getrennt werden. Die bei der Hydrierung zusätzlich entstandene Verbindung, wahrscheinlich ein weiterhydrierter Bicyclus, wurde nicht weiter aufgeklärt.

PGC : Säule M, 40°C, 140 ml He/min t_R (**s-11**) : 30 min

Säule D, 60°C, 135 ml He/min t_R (**s-11**) : 42 min

AGC : Säule 4, 100°C t_R (**s-11**) : 746 sec (99.06% rein)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Signal-form	Prot.-zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung
1.07	d	1	6s-H; ² J _{6s, 6a} = 6.5 Hz	1.)
1.65	dq	1	6a-H; ² J _{6a, 6s} = 6.5 Hz ³ J _{6a, 1} = ³ J _{6a, 4} = ⁴ J _{6a, 3n} = 2.6 Hz	2.)
2.10	dm(quin) AB-System	1	3x-H; ² J _{3x, 3n} = 14.0 Hz ⁴ J _{3x, 7z} = ⁴ J _{3x, 7E} = ⁴ J _{3x, 5a} = ³ J _{3x, 4} ≈ 1.5 Hz	3.)
2.19	dm(hex)	1	3n-H; ² J _{3n, 3x} = 14.5 Hz ⁴ J _{3n, 7z} ≈ ⁴ J _{3n, 7E} ≈ ³ J _{3n, 4} ≈ ⁴ J _{3n, 6a} ≈ 1.5 Hz	4.)
2.49-2.58	komplex	2	4-H; 5a-H	5.)
2.91	dt	1	1-H; ⁴ J _{1, 4} = 6.5 Hz ³ J _{1, 5} = ⁴ J _{1, 6a} = 2.5 Hz	6.)
4.87	s(br)	1	7-H	7.)
4.95	dd m.Fk.	1	9E-H; ³ J _{9E, 8} = 10.5 Hz ² J _{9E, 9z} = 1.8 Hz	8.)
5.02	d m.Fk.	1	9Z-H; ³ J _{9z, 8} = 17.5 Hz ² J _{9z, 9E} = 1.8 Hz	9.)
5.03	s(br)	1	7-H	9.)
5.55	ddd	1	8-H; ³ J _{8, 9z} = 17.5 Hz ³ J _{8, 9E} = 10.5 Hz ³ J _{8, 5a} = 7.5 Hz	10.)

- 1.) großes Kreuzsignal mit Signal bei δ = 1.65 ppm
- 2.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 1.07 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.19, 2.44, 2.58 und 2.91 ppm.
- 3.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.19 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 4.78, 5.03, 2.49 und 2.58 ppm.
- 4.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.10 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 4.78, 5.03 und 1.65 ppm.
- 5.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.91 ppm, (von 4-H) kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 1.65 (von 4-H) ppm, sowie bei δ = 5.55 ppm (von 5a-H), und bei δ = 2.10 ppm (von 5a-H).
- 6.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 2.49, 2.58 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 1.65 ppm.
- 7.) kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 5.03, 2.19 und 2.10 ppm.
- 8.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 5.02 und 5.55 ppm.
- 9.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 5.55 und 4.95 ppm (9-ZH) kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 4.78, 2.19 und 2.10 ppm (7-H)
- 10.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ = 5.02, 4.95, 2.49 und 2.58 ppm

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - δ, δ -Korrelation
31.32	C-3	CH_2	Kreuzsignal mit 3- H_2 6s-H, 6a-H beide Sign. 5-H sind im ^1H -NMR nicht getrennt
38.83	C-6	CH_2	
41.86	C-5*	CH	
52.05	C-4*	CH	4-H
54.13	C-1	CH	1-H
102.63	C-7	CH_2	beiden 7-H
115.85	C-9	CH_2	9-H
136.33	C-8	CH	8-H
151.11	C-2	Cq	

*Zuordnung unsicher

IR (CDCl_3) u.a.: 3065 m ($=\text{CH}_2$); 2980 s, 2945 m, 2870 m (CH); 1670 m, ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1630 w, 1600 w, 1430 w (C-H), 990 cm^{-1} .

MS (70 eV) : m/z (%) = 120 (2, M^+), 119 (4, $\text{M}^+ - 1$), 105 (32, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$),
92 (20, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 91 (41, C_7H_2^+), 79
(100, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 77 (46, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$), 53 (10),
51 (10), 41 (11), 35 (19), 39 (19)

Elementaranalyse: Ber.: C 89.94 H 10.06

C_9H_{12} (120.204) Gef.: C 90.00 H 10.03

5 anti-Vinyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (**a-11**)

Die Hydrierung wurde durchgeführt wie oben beschrieben. Es zeigte sich, daß sich der anti-Bicyclus selektiver hydrieren ließ als sein syn-Isomer. Da sich bei einer AGC-Säulentemperatur von 100°C etwas **a-11** in sein syn-Isomer umlagert, wird in der folgenden Tabelle die Summe beider als entstehendes anti-Isomer angegeben. Nebenprodukte entstehen bei der Hydrierung hier nicht.

Hydriert wurde die ^1H -NMR-Lösung von **a-9**

AGC : Säule 4, 100°C

Tab.66: Charakteristische Hydrierung von **a-9** zu **s-9**

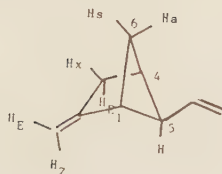
Katalysator	t(min)	% a-9 t _R :909 sek.	% a-11 t _R :786 sek.
a) 5%Pd/C	0	100.0	—
	5	92.0	8.0
	■ 12	83.0	17.0
	27	55.4	44.6
	40	16.1	83.9
b) 1%Pd/C	0	100.0	—
	15	92.8	7.2
	45	80.1	19.9
	75	70.9	29.1
	105	59.1	40.9
	165	45.0	55.0
	225	34.1	65.9
	285	21.6	78.4
	■ 345	16.0	84.0
	360	12.8	87.2
	375	9.8	90.2
	390	7.7	92.3
	405	5.4	94.6

■ erneute Zugabe von Katalysator

Die so erhaltene Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert. Der so erhaltene Rückstand konnte PGC getrennt werden.

PGC: Säule M, 45°C, 140 ml He/min t_R(**a-11** : 35 min)

AGC: Säule 4, 70°C, t_R(**a-11** : 1598 sec) 99.9% rein.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ (ppm)	Signal- form	Prot.- zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung
1.21	t	1	6s-H; ² J _{6s, 6a} = ⁴ J _{6s, 5s} = 7 Hz	1.)
2.25-2.32	komplex	3	3-H ₂ ; 5s-H	2.)
2.42	dd m.Fk.	(1)	4-H; 6a-H überdecken sich	3.)
2.45	dd m.Fk.	(1)		
2.81	dd	1	1-H; ⁴ J _{1, 4} =6.5Hz ⁴ J _{1, 6a} =2.8Hz	4.)
4.67	s m.Fk.	1	7-H	5.)
4.96	s m.Fk.	1	7-H	5.)
5.10	d m.Fk. .	1	9E-H; ³ J _{9E, 8} =10.5 Hz ² J _{9E, 9Z} ≈ ⁴ J _{9Z, 5s} ≈ 1.2Hz	6.)
5.12	dt	1	9Z-H; ³ J _{9Z, 8} =17.0 Hz ² J _{9Z, 9E} = ⁴ J _{9Z, 5s} =1.2Hz	6.)
6.17	ddd	1	8-H; ³ J _{8, 9Z} = 17.0 Hz ³ J _{8, 9E} = 10.5 Hz ³ J _{8, 5s} = 7.2 Hz	7.)

- 1.) große Kreuzsignale mit Signal bei δ=2.25 - 2.32 ppm (hier mit 5s-H), 2.42 - 2.45 ppm (hier mit 6a-H).
- 2.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ=1.21 ppm (von 5s-H), δ=4.67 und 4.96 ppm (von 3-H₂), sowie mit 2.42 - 2.45 ppm (mit 4-H).
- 3.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ=1.21 ppm (von 6a-H); kl. Sign.m. Sign. bei δ=2.25-2.32 ppm (von 4-H mit 5s-H); gr. Sign. m. Sign. bei δ=2.81 ppm (von 4-H mit 1-H).
- 4.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ=2.42 - 2.45 ppm (von 1-H mit 4-H u. ev. 6a-H).
- 5.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ=2.25 - 2.32 ppm (von 7-H mit 3-H₂), kl. Kreuzsign. untereinander (7E mit 7Z).
- 6.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ=6.17 ppm und ev. untereinander.
- 7.) gr. Kreuzsign. m. Sign. bei δ=5.10 und 5.12 ppm, kl. Kreuzsign. m. Sign. bei δ=2.25 - 2.45 ppm (8-H mit 5s-H)

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
36.02	C-3	CH_2
38.04	C-6	CH_2
41.64	C-4*	CH
54.51	C-5*	CH
57.97	C-1	CH
100.34	C-7	CH_2
116.07	C-9	CH_2
137.13	C-8	CH

Cq fehlt, da Probe zu dünn

* Zuordnung unsicher

MS (70e) : m/z (%) = 120 (16, M^+), 105 (48, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 92 (42, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$)
 91 (75, C_7H_7^+), 79 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 43 (32,
 C_3H_7), 39 (28), 37 (44).

Elementaranalyse:	Ber.:	C 89.94	H 10.06
C_9H_{12} (120.20)	Gef.:	C 89.75	H 10.00

6.4.5 6-Methylenbicyclo[3.2.1] oct-2-en (6) und Bicyclo[4.2.1] nona-2,6-dien (7)

Jeweils 20 µl **s-11** wurden bei 360°C und 10⁻³ Torr im Strömungssystem pyrolysiert. (siehe Kap. 6.1.5.) Um das Edukt vollständig umzusetzen, mußte die eine Probe dreimal unter gleichen Bedingungen pyrolysiert werden. Tab.67 zeigt einen charakteristischen Pyrolyseverlauf.

AGC: Säule 4, 100°C

Tab.67: Strömungspyrolyse von **s-11** bei 360°C, 10⁻³Torr

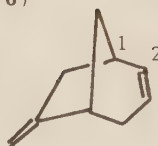
Zahl der Pyrolyse- zyklen	s-11 t _R :718s	t-29 t _R :893s	c-29 t _R :919s	6 t _R :1002s	7 t _R :1528s
0	100.0	—	—	—	—
1	35.89	3.06	2.28	49.32 (83.93)	9.44 (16.07)
2	21.04	3.59	2.37	61.34 (84.03)	11.65 (15.97)
3	8.98	4.39	2.75	70.83 (84.45)	13.04 (15.55)

Das Verhältnis der Pyrolyseprodukte **6** zu **7** ist bei allen Pyrolysen konstant wenn man von **s-11** ausgeht und beträgt (85:15) ±0.5%
Die beiden entstandenen Pyrolyseprodukte wurden PGC getrennt.

PGC: Säule D, 80°C, 150 ml He/min
t_R(**6**) = 21 min t_R(**7**) = 35 min
Säule M, 65°C, 150 ml He/min
t_R(**6**) = 20 min

AGC: Säule 4, 100°C t_R(**6**) : 1005 sec (100% rein)
t_R(**7**) : 1467 sec (98.90% rein)

6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (6)

 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.71	s(br)m.Fk.	2	8-H ₂
1.95	d(dt)	1	7-Hn; $^2J_{7n,7x}=17.5$ Hz; $^4J_{7n,9z} \approx ^4J_{7n,9x} \approx$ $^3J_{7n,1} \approx 4$ Hz
2.34-2.50 enthält 2.39	m(komplex) ddt	4 (1)	7-Hx, 4-H ₂ , 1-H 4n-H; $^2J_{4n,x}=15.5$ Hz; $^3J_{4n,3}=5$ Hz; $^3J_{4n,5} \approx$ $^4J_{4n,2} \approx 2.5$ Hz
2.81	s(br)	1	5-H
4.90	s m.Fk.	1	9E-H
4.99	s m.Fk.	1	9Z-H
5.41	dddd	1	3-H; $^2J_{3,2}=9.8$ Hz; $^3J_{3,4n}=5$ Hz; $^3J_{3,4x}=$ 2.5 Hz; $^4J_{3,1}=6.5$ Hz
5.92	dd m.Fk.	1	2-H; $^3J_{2,3}=9.8$ Hz; $^3J_{2,1}=6.5$ Hz; $^4J_{2,4} \approx 2$ Hz

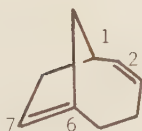
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
34.69	*C-1	CH
35.92	*C-8	CH ₂
38.13	*C-7	CH ₂
41.06	*C-5	CH
42.85	*C-4	CH ₂
106.58	C-9	CH ₂
124.35	*C-3	CH
134.46	*C-2	CH
157.35	C-6	Cq

* Zuordnung unsicher

MS (70 eV) : m/z (%) = 120 (37, M⁺), 105 (40, M⁺-CH₃), 92 (32, M⁺-C₂H₄), 91 (48, C₇H₇⁺), 79 (100, M⁺-C₃H₅), 78 (34), 77 (36, M⁺-C₃H₉), 39 (38, C₃H₃⁺).

Bicyclo[4.2.1] nona-2,6-dien (7)



δ (ppm)	Signal-form	Prot.-zahl	Zuordnung	Kriterium für Zuordnung
1.79	ddd	1	8n-H; $^2J_{8n,x} = -14.8$ Hz; $^3J_{8n,7} = 4.8$ Hz; $^4J_{8n,9s} = 2$ Hz	1.)
1.97	m	1	4n-H;	2.)
2.12	ddt AB-Syst.	1	9s-H; $^2J_{9s,9a} = -11.0$ Hz $^4J_{9s,8n} = 2.0$ Hz; $J(t) = 1.0$ Hz	3.)
2.18	dquin	1	9a-H; $^2J_{9a,9s} = -11.0$ Hz $J(\text{quin}) = 2.0-2.5$ Hz	4.)
2.45	komplex	(1)	3 4x-H	5.)
2.45	"s"(br)	(2)		
2.56	dm	1	8x-H; $^2J_{8x,8n} = -14.8$ Hz	6.)
2.78	dm(kompl)	1	1-H	7.)
5.39	ddd	1	3-H; $^3J_{3,2} = 12.0$ Hz; $J = 8.0$ Hz; $J \approx 2.0-2.5$ Hz	8.)
5.50	dm	1	2-H; $^3J_{2,3} = 12.0$ HZ	9.)
5.62	m komplex	1	7-H	10.)

- 1.) laut COSY großes Kreuzsignal mit Signal bei 5.62 ppm und gr. Kreuzsign. m. Sign. bei 2.56 ppm u. 2.12 ppm (W-Koppl.) Eingestrahlt bei 1.79 ppm: Kleine Kopplung bei 2.12 ppm verschwindet (W-Kopplung). Große Dublettkopplung bei 2.56 ppm verschwindet und kleine Kopplung bei 5.62 ppm verschwindet. Alle anderen Signale unverändert.
- 2.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 2.45 ppm u. kl. Kreuzsign. mit Sign. bei 5.39 ppm.
- 3.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 2.18 ppm (gem. Koppl.), sowie bei 1.79 ppm (W-Koppl.). Eingestrahlt bei 2.12 ppm $\rightarrow$ Kleine Koppl. (W-Koppl.) bei 1.79 ppm verschwindet ddd $\rightarrow$ dd. Signal bei 5.62 ppm vereinfacht sich leicht.
- 4.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 2.12 ppm, sowie bei 2.78 ppm. Eingestrahlt bei 2.18 ppm. Signal bei 2.78 ppm verändert sich leicht, während sich ebenfalls das Signal bei 5.50 ppm vereinfacht, dm $\rightarrow$ ddd. Andere kleine Veränderungen (bei 1.79 ddd $\rightarrow$ "dd" bei 5.62 kompl $\rightarrow$ dm) stammen von Verzerrung von 9s-H während der Einstrahlung.

- 5.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 1.97 ppm
- 6.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 1.79 ppm
Eingestrahlt bei 2.56 ppm → große Kopplung (gem. Koppl.)
bei 1.79 ppm (ddd → dd) aufgehoben. Signal bei 5.62 ppm
vereinfacht; Signal bei 2.78 ppm: $\approx q \rightarrow \approx t$;
bei 2.18 ppm: $d_{\text{quin}} \rightarrow dq$;
- 7.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 2.18 ppm und 5.50 ppm.
- 8.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 1.97 ppm;
 f_2 bei 5.39 ppm → große Kopplung (cis Koppl.)
bei 5.50 ppm entfällt; weitere Änderungen bei 2.78 ppm (Wegfall
der Allylkoppl.), bei 2.45 ppm und 1.97 ppm, sowie ev.
bei 2.18 ppm.
- 9.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 2.78 ppm.
 f_2 bei 5.5 ppm → große Kopplung bei 5.39 ppm entfällt;
ferner entfällt Kopplung bei 2.78 ppm ; Änderungen bei
2.45 ppm, bei 2.18 ppm : "d qui → d q, 1.97 ppm.
- 10.) laut COSY gr. Kreuzsign. mit Sign. bei 1.79 ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
25.56	C-4	CH_2
32.08	C-5	CH_2
37.41	C-8	CH_2
38.82	C-9	CH_2
50.02	C-1	CH_2
127.05	C-3	CH
129.13	C-7	CH
134.05	C-2	CH
153.05	C-6	Cq

genaue Zuordnung aus $\delta, \delta\text{-}^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -Korrelation

MS (70 eV) : m/z (%) = 120 (30, M^+), 105 (76, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 92 (38, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 91 (62, C_7H_7^+), 79 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 78 (22), 77 (46, C_6H_5^+), 41 (26, C_3H_5^+), 40 (77, C_3H_4^+), 39 (33, C_3H_3^+).

6.4.6.

Unabhängige Synthese von 6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (6)

Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-on-ketal (57)⁷⁹⁾

70.0 g (0.64 mol) Norborn-5-en-2-on (56), 88.9 g Ethylenglykol und 0.31 g p-Toluolsulfonsäure in 230 ml Benzol wurden 20 h am Wasserabscheider (16 ml H_2O) refluxiert. Nach dem Abkühlen wurden 3.1 g Natriumhydrogencarbonat zugefügt. Die abgetrennte Glykolschicht wurde mit 30 ml gesättigter NaHCO_3 -Lsg. versetzt und mit dreimal 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde der Ether abdestilliert und der Rückstand bei 95-100°C/30 Torr destilliert.

Ausb.: 77.1 g (79% d.Th.) Lit.⁷⁹⁾: 89% d.Th.

Sdp.: 95-100°C/30 Torr



¹H-NMR (60 MHz in CCl₄)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.3-2.0	m	4	3-H ₂ ; 7-H ₂
1.6	s(br)	1	4-H
1.8	s(br)	1	1-H
3.8	m	4	(-O-CH ₂ -CH ₂ -O-)
5.95	dd	1	5-H; ³ J _{5,6} = 5.5 Hz ³ J _{5,4} = 3.5 Hz
6.20	dd	1	6-H; ³ J _{6,5} = 5.5 Hz ³ J _{6,1} = 3.5 Hz

2,3-(und 3,4-)Dichlorobicyclo[3.2.1] oct-3-(und-2-)en-6-on-ethylenacetol (58 und 59)⁷⁹⁾

In einen ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben wurden unter N₂-Atmosphäre 7.6 g Na gegeben. 80 ml Methanol wurden so schnell zugetropft, daß die Lösung refluxierte. Reines Natrium-methanolat erhielt man, indem man überschüssiges Methanol abdestillierte und danach im Hochvakuum von Lösungsmittelresten befreite. Nach Abkühlung auf 0°C (Eisbad) gab man 60 ml n-Pentan, sowie 8.0 g (0.052 mol) Acetal 57 hinzu. Anschließend ließ man langsam 50.5 g (0.26 mol) Ethyltrichloracetat zutropfen (4 h). Es wurde bei 0°C 6 h weitergerührt, dann über Nacht bei Raumtemp.. Anschließend wurde mit 60 ml H₂O hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase zweimal mit 20 ml n-Pentan extrahiert. Nachdem die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel weitestgehend abdestilliert worden war, konnte das Produkt durch Destillation bei 0.5 Torr und 120°C fast rein erhalten werden.

Ausb.: 8.6 g (70.7% d.Th.)

Lit.⁷⁹⁾: 77% d.Th.

Sdp.: 120°C/0.5 Torr

¹H-NMR (60 MHz in CCl₄)

δ(ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.60-2.83	m	6	7-H ₂ ; 8-H ₂ ; 1-H; 4-H
3.86	m	4	(-O-CH ₂ -CH ₂ -O-)
4.16	d	0.5	CHCl; ³ J= 2.3 Hz
4.43	d	0.5	CHCl; ³ J= 2.3 Hz
5.92	d	0.5	olef.H; ³ J= 7 Hz
6.13	d	0.5	olef.H; ³ J= 7 Hz

Bicyclo[3.2.1] oct-2-(und-3-)en-6-on-ethylenacetal (**60**, **61**)^{79, 82)}

In einem ausgeflämmten 100 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden 4.0 g (0.017 mol) der Dichloracetal Mischung aus **58** und **59** in 40 ml abs. Ether, sowie 5.15 g (0.069 mol) t-Butanol (abs.) vorgelegt. Unter Rühren und unter Schutzgas wurde nun langsam 0.73 g (0.104 g-Atom) Lithium zugegeben. Anschließend wurde bei Raumtemp. 20 h gerührt. Danach wurde mittels Tropftrichter unter kräftigem Rühren 10 ml Wasser zugegeben. Diese Lösung wurde auf 20 ml H₂O gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und viermal mit 5 ml H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert.

Ausb.: 2.61 g (abzügl. noch enthaltenen t-Butanols 57.1% d.Th.)

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄/TMS)

δ(ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.45-2.66	m	8	7-H ₂ ; 8-H ₂ ; 1-H; 5-H; 2-H ₂
3.73	m	4	(-O-CH ₂ -CH ₂ -O-)
5.13-6.06	m	2	2-H, 3-H ; 3-H, 4-H

AGC: Säule 1, 130°C t_R (**61**): 2691 sec; t_R (**60**): 2846 sec.

Das Verhältnis von **61** zu **60** beträgt 2.2 : 1.

Bicyclo[3.2.1] oct-2-(und-3-)en-6-on. (**62** bzw. **63**)²⁶⁾.

A) 0.8 g einer Mischung der Olefinacetale **60** und **61** wurden in einem 25 ml 2-Halskolben in 10 ml THF mit 2 ml 3%iger H₂SO₄ bei Raumtemp. gerührt. Nach definierten Zeiten wurde mit 10 ml H₂O verdünnt und dann dreimal mit 12 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden erneut zweimal mit H₂O gewaschen und schließlich über MgSO₄ getrocknet. Die Deketalisierung wurde durch AGC verfolgt:

Säule 1, 130°C

Tab.68: Deketalisierung von **60** und **61** in H₂SO₄/THF

t/h	61 t _R :2852s	60 t _R :2696s	62 t _R :1474s	63 t _R :1360s
0	66.7	33.2	—	—
1	26.2	33.9	35.7	4.2
2.5	15.3	37.1	41.4	6.2
4.5	—	8.0	58.8	23.3
*6.0	—	15.4	67.3	17.3

*Zweite Deketalisierung über 6h

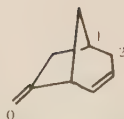
B) 0.7 g einer Mischung der Olefinacetale **60** und **61** wurden in einem 25 ml 2-Halskolben in 8 ml Aceton aufgenommen und mit 0.6 ml 10%iger HCl 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde mit gesättigter NaHCO₃ Lösung neutralisiert und mit 4 mal 5 ml Ether extrahiert. Es wurde über Na₂SO₄ getrocknet, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert. Laut AGC wurden die Olefinacetale **60** und **61** vollständig zu den entsprechenden Ketonen **62** und **63** deketalisiert, wobei ihr Verhältnis 1.8 : 1 betrug und damit in etwa dem Verhältnis der Ausgangsverbindungen zueinander entsprach.

Eine kleine Probe wurde PGC getrennt:

PGC : Säule N, 170°C, 100 ml N₂/min
t_R (**63**) : 54 min; t_R (**62**) : 68 min.

Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-on (63)

laut AGC >99% rein (Säulenbedingungen siehe oben)

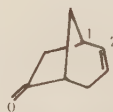
 $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.60-2.93	komplex	8	7-H ₂ ; 8-H ₂ ; 5-H; 1-H 2-H ₂
5.69	enges AB- System	2	3-H, 4-H
5.74			

IR (CDCl_3) : u.a. 3025 m (=CH); 2940 s, 2870 s (CH); 1730 s (C=O);
1630 w (C=C); 1450 m; 1430 m; 1375 m cm^{-1} .

Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on (62)

laut AGC 94.3% sauber, 5.7% Isomer

 $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.80-2.90	komplex	8	7-H ₂ ; 8-H ₂ ; 5-H; 1-H 4-H ₂
5.46	dm	1	3-H; $^3J_{3,2} = 9.6$ Hz
6.04	dd m.Fk.	1	2-H; $^3J_{2,3} = 9.6$ Hz

Eine Verunreinigung bei $\delta=3.6$ ppm ist wahrscheinlich
Phasenmaterial

IR (CDCl_3) u.a.: 3025m (=CH); 2960s, 2870s (CH); 1730s (C=O); 1605w
1465m; 1380s; 145s; 1100s cm^{-1} .

6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-(und-3-)en(6) und (64)

Zu einer bei Raumtemp. unter N_2 -Atmosphäre gerührten Suspension von 1.07 g (3 mmol) des Wittig-Salzes in 15 ml abs. Ether wurden 1.75 ml n-BuLi Lösung (1.6 M in n-Hexan) langsam durch ein Septum injiziert. Man ließ 30 min nachrühren und injizierte schließlich 0.5 g des Ketongemisches von 62 und 63 ((deketalisiert nach Methode A) (71%ig an Ketonen, 0.36 g (2.95 mmol reine Ketone)) in die Lösung. Über Nacht wurde am Rückfluß gekocht. Man ließ die Reaktionsmischung auf Raumtemp. abkühlen, filtrierte, destillierte den Ether ab und destillierte den Rückstand kurzweg.

Laut AGC (Säule 1, 130°C) verlief die Umsetzung nahezu quantitativ. Von den Ausgangsverbindungen wurde **62** zu 2.7% und **63** zu 7.2% nicht umgesetzt. Das Verhältnis der Olefine zueinander (72:28) entsprach etwa dem der Ausgangsketone (78:22) und der nicht umgesetzten Ketone.

Ausb.: 1.32 g (Kurzwegdestillat; Olefinanteil beträgt 16.9% = 223 g Olefine, d.h. 1.86 mmol) = 63.1% d.Th.

AGC (Säule 1, 130°C) t_R (**64**) = 1021 s t_R (**6**) = 1044 s

Das Kurzwegdestillat wurde PGC getrennt.

PGC: Säule O, 130°C, t_R (**64**): 28 min; t_R (**6**): 32 min

Beide Fraktionen wurden in $CDCl_3$ aufgenommen und AGC untersucht. Sie erwiesen sich beide als > 90% rein. Beide Substanzen wurden auf der gleichen präparativen Säule ein 2.Mal getrennt. Ihre analytische Reinheit betrug nun jeweils > 99%.

6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-2-en (**6**)



1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.71	s(br)m.Fk.	2	8-H ₂
1.94	ddt	1	7-H _n ; $^2J_{7n,7x}=17.5$ Hz; $^4J_{7n,9z} \approx ^4J_{7n,9x} \approx$ $^3J_{7n,1} \approx 4$ Hz
2.30-2.64	m(komplex)	4	7-H _x , 4-H ₂ , 1-H
2.81	s(br)	1	5-H
4.90	s m.Fk.	1	9E-H
5.00	s m.Fk.	1	9Z-H
5.40	dddd	1	3-H; $^2J_{3,2}=9.6$ Hz; $^3J_{3,4n}=4$ Hz; $^3J_{3,4x}=$ 2.4 Hz; $^4J_{3,1}=1.0$ Hz
5.90	m	1	2-H

IR ($CDCl_3$) u.a.: 3025m (=CH); 2935m, 2890sh (CH); 1640m (C=C);
1460s; 1375s; 1090s cm^{-1} .

AGC: Säule 5, 80°C t_R (**6**): 1293s >99% rein
Säule 4, 70°C t_R (**6**): 2462s >99% rein

Das ^1H -NMR Spektrum dieser Substanz ist identisch mit dem aus der Pyrolyse von s-11

6-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-3-en (64)



^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.66	s(br)m.Fk.	2	8-H ₂
1.89	dm	1	7-H _x ; $^2J_{7x, 7n} = 18.0 \text{ Hz}$;
2.20-2.70	m(komplex)	4	7-H _n , 2-H ₂ , 1-H
2.80	m	1	5-H
4.58	s(br)	1	9E-H
5.75	s(br)	1	9Z-H
5.39	dm	1	3-H; $^3J_{3, 4} = 9.1 \text{ Hz}$
5.85	ddd	1	4-H; $^3J_{4, 3} = 9.1 \text{ Hz}$; $^3J_{4, 5} = 7.4 \text{ Hz}$; $^4J_{4, 2} = 2.1 \text{ Hz}$

IR (CDCl_3) u.a.: 3025m (=CH); 2925s, 2865s, 2825sh (CH); 1650m (C=C); 1450s; 1375s; 1100s cm^{-1} .

Synthese von Bicyclo[4.2.1]nonan (68)

Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien -9-on. (66)²³⁾

Ein an einer Stickstofflinie angeschlossener und ausgeheizter 500 ml Dreihalskolben wurde mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler ausgerüstet. 0.8 g Lithium (0.11 mol) wurden geschnitten und mit einem Hammer zu dünnen Plättchen geklopft. Im N_2 -Strom wurden die Plättchen mit einer Schere in kleine Stücke in den Kolben hineingeschnitten. 100 ml trockener Ether wurde nachgegeben.

Die Lithium-Etherlösung wurde auf -70°C gekühlt und 5.2 g (0.05 mol) Cyclooctatetraen auf einmal zur Lösung zugegeben. Das Gemisch rührte bei -70°C 4h bei konstantem N_2 -Strom. Nun wurde das Kältebad entfernt und die Lösung konnte über Nacht bei Raumtemp. weiter-rühren. Um das gesamte Dilithiumcyclooctatetraenid in Lösung zu bekommen, wurde etwas trockener Ether der Mischung zugefügt. Nach erneuter Kühlung auf -70°C wurden 5.95 g (0.055 mol) Dimethylcabamoylchlorid in 30 ml trockenen Ether innerhalb von 40 min zu der

unter Stickstoff gerührten Lösung getropft. Die Mischung wurde 2 h nachgerührt und dann auf 15°C erwärmt. 50 ml 3N Schwefelsäure wurde bei 10°C der Mischung zugefügt. Nun konnten die Phasen getrennt werden und die wäßrige Schicht wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Wasser, gesättigter NaHCO₃-Lösung und wiederum mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO₄ und Filtration wurde die Lösung unter reduziertem Druck konzentriert. Das Konzentrat wurde bei 0.2 mm und 43°C destilliert.

Ausb.: 3.2 g (0.024 mol, 48.5% d.Th.) Lit.^[83]: 54% d.Th.

Das Keton wurde im Kühlschrank aufbewahrt, wo es sich verfestigte.

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃)

δ(ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
2.85-3.15	m	2	1-H; 6-H
5.50-5.90	m	6	2-H; 3-H; 4-H; 5-H; 7-H; 8-H

IR (Film): u.a. 3060 m, 3030 s (=CH₂); 2950 s (CH); 1750 s (C=O); 1635 w; 1590 w; 1380 w; 1290 w; 1260 s; 1240 w; 1215 w; 1150 s (C-O); 965 m; 915 s (=C-H); 860 s (=C-H); 750 s; 665 s cm⁻¹.

Bicyclo [4.2.1] nonan-9-on(61)^[83]

1.16 g (8.8 mmol) ungesättigtes Keton 66 wurden in 100 ml Ethanol mit 0.05 g Katalysator (5% Pd/C) hydriert. Die Hydrierung wurde nach 30 min abgebrochen. Es wurde filtriert und im Vakuum konzentriert bis ein gelber, öliger Feststoff zurückblieb.

Ausb.: 0.96 g (7.0 mmol, 79.1% d.Th.) Lit.^[83]: 85% d.Th.

Der ölige Feststoff wurde im Vakuum sublimiert und aus Pentan umkristallisiert.

Schmp.: 101°C Lit.^[83]: 98-101°C bzw. 109-111°C.

Das ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) zeigt keine olefinischen Protonen mehr an, sondern nur noch ein komplexes Multiplett von 1.10-2.75 ppm.

IR (CDCl₃): u.a. 2980 - 2880 s 3 Banden (CH); 1720 s (C=O, gesättigt); 1450 s (Alkan); 1190 s (C=O); 1090 m, 970 m, 850 m, 810 m cm⁻¹.

MS (70 eV): m/z (%) = 138 (52, M⁺), 120 (10, M⁺-H₂O), 110 (20, M⁺-CO), 95 (18), 82 (76, M⁺-C₄H₈), 81 (36), 68 (39), 67 (100), 55 (32), 54 (50), 41 (54), 39 (37).

AGC: Säule 4, 140°C t_R(**61**)=1974 sec. (99% rein)

Bicyclo[4.2.1]nonan (**68**)⁸⁵⁾

Eine Lösung von 470 mg (3.4 mmol) Keton **61** in 5 ml Triethylenglykol (1 h unter N₂ auf 190°C erhitzt, dann bei 130°C/0.2 Torr destilliert) wurde mit 0.5 ml (10 mmol) Hydrazinhydrat, sowie 780 mg (14 mmol) pulverisiertem KOH (KOH-Pillen wurden unter abs. Ether gemörsert, nach dem Abdekantieren des Ethers mit dem Föhn getrocknet und unter N₂ in den Reaktionskolben transferiert) versetzt und unter N₂ auf 150°C im Metallbad erhitzt. Nach 2 h wurde das Gemisch für 3 h auf 190°C erhitzt. Nach Kühlen auf 0°C wurde die gesamte Apparatur mit Pentan und Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wurde nach der Trennung nochmals mit Pentan extrahiert. Die Pentanphasen wurden mit Kochsalzlsg. gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und auf 1 ml eingeeengt. Im Kühlschrank kristallisierte ein weißes Pulver aus. Gaschromatographische Analyse zeigte, daß das Keton vollständig umgesetzt worden, und ein einziges Hauptprodukt mit kürzeren Retentionszeiten entstanden war.

AGC: Säule 5, 140°C t_R (**68**)= 665 sec. (>99 % rein)

Säule 5, 100°C t_R (**68**)=1352 sec. (>99 % rein)

MS (70 eV): m/z (%) = 124 (18, M⁺), 109 (6, M⁺-CH₃), 96 (100, M⁺-C₂H₄), 95 (53, M⁺-C₂H₅), 82 (34), 81 (53, M⁺-C₃H₇), 68 (30), 67 (74, C₅H₇⁺), 55 (29), 54 (28), 41 (40), 39 (24).

Die ^1H -NMR Lösung von Bicyclo [4.2.1] nona-2,6-dien (7) in C_6D_6 wurde mit n-Heptan verdünnt und über 5% Pd/C als Katalysator hydriert. Nach 10 min wurde die Hydrierung unterbrochen und das Gemisch gaschromatographisch untersucht. Der ungesättigte Bicyclus (7) verschwand allmählich und bei der Retentionszeit des durch Wolff-Kishner-Reduktion hergestellten gesättigten Bicyclus erschien ein neuer Peak. Nach 15 min war die Hydrierung vollständig.

Um das [4.2.1] Gerüst zu beweisen, wurden Proben des hydrierten Olefins und Proben des durch Wolff-Kishner-Reduktion erhaltenen Alkans auf analytischen Säulen unterschiedlicher Polarität untersucht. Die Retentionszeiten beider Produkte erwiesen sich als identisch.

AGC: Säule 4, 100°C $t_R(68) = 1352 \text{ s}$

Säule 7, 70°C $t_R(68) = 2862 \text{ s}$

6.4.7. Thermolyse von 5 syn- und anti-Vinyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan in statischer Gasphase (Kinetik)

Je 3 μ L s-11 bzw. a-11 in 5 μ L n-Heptan, sowie 2 μ L Toluol als Standard wurden in dem in Kap.6.1.9 beschriebenen statischen System in der Gasphase bei den sechs Temperaturen 82.3°C, 88.4°C, 96.3°C, 105.4°C, 111.5°C und 121.3°C thermolysiert. Die Proben wurden auf Säule 6, 45°C analysiert. s-11 wurde noch bei 98.4°C thermolysiert. Diese Proben wurden auf Säule 4, 70°C bestimmt.

In einem Vorversuch wurde s-11 in statischer Gasphase bei 136°C thermolysiert. Nach 70 min war das Gleichgewicht zwischen s-11 und a-11 praktisch erreicht und zwei neue Produkte erschienen nach längeren Retentionszeiten. Sie wurden später als 6-Methylenbicyclo [3.2.1] oct-2-en (6) und Bicyclo [4.2.1] nona-2,6-dien (7) identifiziert. Nach längeren Thermolysezeiten wandelten sich s-11 und a-11 vollständig in die Folgeprodukte um.

Tab.69: Vorversuche zur Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase

T = 136°C AGC: Säule 1, 80°C

t/min	s-11 tr:1652s	a-11 tr:1781s	6 tr:2236s	7 tr:3234s	6/7
0	97.34	2.06	-	-	-
70	54.60 (87.10)	8.08 (12.90)	28.64	8.67	3.30
180	26.09 (87.73)	3.65 (12.27)	53.80	16.45	3.27
23 h	-	-	77.07	22.93	3.36

Tab.70: T = 100°C AGC: Säule 5, 70°C

t/Tage	s-11 tr=703s	a-11 tr=767s	6 tr:1125s	7 tr:1976s	6/7
0	100	-	-	-	-
3	37.88 (89.13)	4.62% (10.87)	47.18	10.32	4.57

Tab.71: Thermolyse eines Gemisches aus **c-29** und **t-29** in der Gasphase

T = 150°C AGC: Säule 1, 80°C

t/min	t-29	c-29	$\Sigma P/St$
0	45.1	54.9	9.05
25	43.9	51.5	7.12
95	46.2	53.8	13.14
300	47.3	52.7	12.57

Tab.72 : Thermolyse von **6** in der Gasphase mit Toluol als Standard

T = 105°C AGC: Säule 5, 100°C

t/h	6	$\Sigma P/St$
0	100	0.0943
1	100	0.088
0	100	0.632
4	100	0.572
26	100	0.617

Tab.73 : Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 82.3^\circ\text{C}$

t (min)	s-11	a-11	6	7	ΣP/St	6/7
0	99.86 *	0.14	-	-	1.60	-
120	99.25±0.02	0.75±0.02	-	-	1.71±0.08	-
340	97.38±0.04 (98.04)	1.95±0.02 (1.96)	0.67±0.02	-	1.59±0.03	-
540	94.54±0.01 (96.24)	3.69±0.02 (3.76)	1.21±0.01	0.56±0.02	1.60±0.02	2.14
860	92.51±0.01 (94.88)	4.99±0.04 (5.12)	1.80±0.01	0.70±0.04	1.56±0.02	2.57
1475	88.29±0.02 (92.74)	6.91±0.02 (7.26)	3.34±0.03	1.46±0.02	1.56±0.02	2.28
1855	86.27±0.20 (91.76)	7.75±0.10 (8.24)	4.21±0.02	1.77±0.13	1.53±0.05	2.38
2295	83.79±0.21 (90.81)	8.48±0.07 (9.19)	5.50±0.10	2.23±0.04	1.65±0.02	2.46
2905	81.40±0.09 (90.16)	8.89±0.04 (9.84)	6.90±0.06	2.81±0.07	1.55±0.01	2.45
2920 (48.6h)	80.99 * (89.97)	9.12 (10.03)	6.94	2.96	1.68	2.34

*Von mehreren Analysen wurde nur eine berücksichtigt.

5.74: Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 82.3^\circ\text{C}$

(min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	1.47±0.05	98.53±0.05	-	-	1.07±0.01	-
300	14.55±0.10 (14.98)	82.59±0.08 (85.02)	2.86±0.03	-	0.95±0.02	-
480	21.40±0.0 (22.45)	73.92±0.05 (77.55)	4.68±0.05	-	0.96±0.00	-
830	32.49±0.12 (34.98)	60.39±0.08 (65.02)	7.12±0.03	-	1.00±0.01	-
1380	45.26±0.36 (50.69)	44.01±0.24 (49.31)	10.73±0.12	-	0.92±0.02	-
1680	49.59±0.52 (56.39)	38.35±0.95 (43.61)	12.06±0.42	-	0.95±0.03	-
1980	53.99±0.44 (62.33)	32.55±0.07 (37.67)	13.46±0.38	-	0.91±0.03	-
2280	55.49±0.05 (66.34)	28.16±0.03 (33.66)	15.36±0.05	0.99±0.04	1.03±0.01	15.5
3080 (51.3h)	60.44±0.09 (75.315)	19.81±0.05 (24.685)	18.16±0.12	1.59±0.04	0.92±0.02	11.4

Tab.75 : Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 88.4^\circ\text{C}$

t (min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	99.85±0.0	0.15±0.0	-	-	1.82±0.0	-
25	99.61±0.0	0.39±0.0	-	-	1.48±0.01	-
60	98.93±0.05 (99.23)	0.77±0.05 (0.77)	0.30±0.0	-	1.59±0.01	-
110	98.15±0.13 (98.64)	1.35±0.1 (1.36)	0.50±0.03	-	1.53±0.0	-
180	96.44±0.08 (97.54)	2.79±0.08 (2.47)	0.78±0.0	-	1.56±0.02	-
280	94.40±0.04 (96.04)	3.90±0.08 (3.96)	1.19±0.03	0.51±0.01	1.52±0.03	2.33
420	92.05±0.02 (94.75)	5.21±0.01 (5.25)	1.88±0.03	0.86±0.0	1.48±0.00	2.18
620	89.46±0.05 (93.30)	6.43±0.0 (6.70)	2.91±0.05	1.20±0.0	1.55±0.02	2.43
860	86.85±0.0 (92.11)	7.44±0.0 (7.89)	4.13±0.06	1.58±0.07	1.60±0.00	2.61
1440 (24 h)	81.50±0.08 (90.15)	8.92±0.09 (9.855)	7.01±0.01	2.57±0.02	1.46±0.01	2.72
24.16h	80.54±0.01 (89.84)	9.11±0.02 (10.16)	7.39±0.0	3.00±0.09	1.48±0.00	2.46

0.76 : Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 88.4^\circ\text{C}$

min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	0.65±0.00	99.35±0.01	-	-	1.04±0.01	-
30	3.54±0.08 (3.53)	96.46±0.07 (96.47)	-	-	0.81±0.00	-
75	7.90±0.01 (8.01)	90.63±0.02 (91.99)	1.47±0.03	-	0.80±0.00	-
135	13.34±0.0 (13.71)	83.95±0.08 (86.29)	2.71±0.08	-	0.85±0.01	-
225	20.71±0.03 (21.59)	75.20±0.01 (78.41)	4.09±0.02	-	0.79±0.01	-
345	28.82±0.08 (30.745)	64.91±0.03 (69.255)	6.27±0.11	-	0.83±0.02	-
505	37.78±0.10 (41.28)	53.74±0.07 (58.72)	8.48±0.04	-	0.81±0.01	-
725	46.78±0.0 (52.71)	41.97±0.03 (47.29)	11.25±0.03	-	0.78±0.01	-
995	53.56±0.02 (62.88)	31.62±0.02 (37.12)	14.13±0.04	0.69±0.0	0.83±0.00	20.48
515	61.05±0.02 (75.67)	19.63±0.03 (24.33)	18.09±0.0	1.23±0.0	0.79±0.01	14.71
995	62.87±0.23 (81.44)	14.32±0.13 (18.56)	21.05±0.11	1.76±0.01	0.78±0.01	11.96
010 3.5h)	62.47±0.21 (81.53)	14.15±0.12 (18.47)	21.21±0.03	2.16±0.06	0.80±0.00	9.82

Tab.77 : Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 96.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-11	a-11	6	7	EP/St	6/7
0	99.84±0.02	0.16±0.02	-	-	1.72±0.01	-
15	99.01±0.0 (99.26)	0.73±0.01 (0.74)	0.26±0.01	-	1.51±0.05	-
35	98.01±0.06 (98.735)	1.46±0.05 (1.265)	0.53±0.08	-	1.47±0.03	-
70	96.04±0.04 (97.21)	2.76±0.02 (2.79)	0.88±0.01	0.32±0.0	1.48±0.01	2.75
120	94.01±0.04 (95.845)	3.93±0.03 (4.155)	1.45±0.03	0.61±0.03	1.50±0.03	2.37
190	91.18±0.12 (94.27)	5.55±0.04 (5.73)	2.23±0.05	1.04±0.02	1.47±0.00	2.14
290	87.83±0.12 (92.455)	7.17±0.02 (7.545)	3.56±0.07	1.44±0.08	1.49±0.02	2.47
430	84.08±0.16 (90.90)	8.42±0.09 (9.10)	5.32±0.01	2.18±0.08	1.50±0.04	2.44
610	79.83±0.15 (89.42)	9.44±0.12 (10.58)	7.72±0.03	3.01±0.07	1.52±0.02	2.56
815	75.94±0.07 (88.81)	10.56±0.06 (11.19)	9.58±0.09	3.92±0.02	1.54±0.01	2.44
70.5 h	37.57±0.07 (87.835)	5.20±0.01 (12.165)	43.05±0.13	14.18±0.04	1.42±0.01	3.03

ab.78 : Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 96.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	0.69±0.01	99.31±0.01	-	-	1.13±0.02	-
20	5.29±0.09 (5.335)	93.78±0.17 (94.665)	0.93±0.08	-	0.75±0.01	-
95	21.15±0.13 (22.06)	74.70±0.03 (77.94)	4.15±0.15	-	0.73±0.01	-
155	30.29±0.03 (32.30)	63.07±0.17 (67.70)	6.64±0.14	-	0.72±0.01	-
220	38.50±0.07 (42.19)	52.75±0.01 (57.81)	8.75±0.05	-	0.70±0.02	-
310	46.54±0.03 (53.07)	41.16±0.02 (46.93)	11.76±0.09	0.54±0.04	0.76±0.01	21.77
430	53.73±0.07 (63.85)	30.58±0.01 (36.15)	14.80±0.09	0.89±0.03	0.78±0.01	16.63
610	59.67±0.11 (74.045)	20.91±0.03 (25.955)	18.04±0.04	1.38±0.03	0.73±0.01	13.12
840	61.79±0.13 (81.175)	14.27±0.05 (18.825)	21.78±0.05	2.16±0.08	0.78±0.00	10.08
855 14.25h	61.65±0.03 (81.34)	14.15±0.11 (18.66)	21.90±0.04	2.30±0.04	0.74±0.01	9.52

Tab.79 : Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 105.4^\circ\text{C}$

t(min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	99.76 $\pm$ 0.0	0.24 $\pm$ 0.0	-	-	1.787	-
10	98.56 $\pm$ 0.03 (98.90)	1.10 $\pm$ 0.01 (1.10)	0.34 $\pm$ 0.02	-	1.48 $\pm$ 0.0	-
20	97.49 $\pm$ 0.06 (98.11)	1.93 $\pm$ 0.06 (1.89)	0.58 $\pm$ 0.0	-	1.40 $\pm$ 0.00	-
45	93.96 $\pm$ 0.26 (95.93)	3.99 $\pm$ 0.04 (4.07)	1.45 $\pm$ 0.11	0.60 $\pm$ 0.12	1.38 $\pm$ 0.02	2.38
65	91.89 $\pm$ 0.04 (94.625)	5.22 $\pm$ 0.03 (5.375)	2.04 $\pm$ 0.01	0.85 $\pm$ 0.01	1.33 $\pm$ 0.01	2.38
90	89.59 $\pm$ 0.15 (93.46)	6.28 $\pm$ 0.02 (6.54)	2.97 $\pm$ 0.02	1.16 $\pm$ 0.2	1.33 $\pm$ 0.02	2.56
125	86.59 $\pm$ 0.06 (91.94)	7.59 $\pm$ 0.01 (8.06)	4.14 $\pm$ 0.0	1.68 $\pm$ 0.06	1.33 $\pm$ 0.00	2.46
170	83.18 $\pm$ 0.03 (90.59)	8.64 $\pm$ 0.03 (9.41)	5.89 $\pm$ 0.02	2.29 $\pm$ 0.05	1.37 $\pm$ 0.01	2.56
230	79.81 $\pm$ 0.11 (89.425)	9.34 $\pm$ 0.12 (10.575)	8.08 $\pm$ 0.02	2.77 $\pm$ 0.02	1.33 $\pm$ 0.00	2.91
19 h	41.48 $\pm$ 0.04 (87.70)	5.82 $\pm$ 0.01 (12.30)	39.99 $\pm$ 0.04	12.71 $\pm$ 0.10	1.29 $\pm$ 0.01	3.14

ab.80 : Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 105.4^\circ\text{C}$

t (min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	0.59±0.0	99.41±0.0	-	-	0.92±0.01	-
15	9.58±0.01 (9.79)	88.28±0.02 (90.21)	2.14±0.02	-	0.82±0.01	-
40	22.12±0.06 (23.26)	72.99±0.05 (76.74)	4.89±0.01	-	0.77±0.00	-
75	36.31±0.09 (39.57)	55.45±0.07 (60.43)	8.24±0.02	-	0.76±0.00	-
120	46.75±0.01 (52.84)	41.73±0.01 (47.16)	11.52±0.01	-	0.68±0.01	-
185	55.66±0.01 (67.01)	27.41±0.05 (32.99)	15.99±0.03	0.94±0.03	0.77±0.00	17.01
260	60.39±0.02 (76.51)	18.54±0.11 (23.49)	19.42±0.11	1.65±0.01	0.74±0.00	11.77
350	61.26±0.0 (82.30)	13.18±0.01 (17.70)	23.14±0.07	2.42±0.07	0.76±0.01	9.56
480	59.11±0.07 (85.675)	9.89±0.04 (14.325)	27.56±0.01	3.44±0.05	0.75±0.00	8.02
720 12 h)	51.35±0.02 (87.10)	7.61±0.04 (12.90)	35.00±0.01	6.04±0.04	0.78±0.00	5.79
20 h*	17.12±0.07 (87.295)	2.49±0.05 (12.705)	64.99±0.15	15.40±0.02	0.77±0.04	4.22

Es handelt sich hierbei um eine zweite Thermolyse bei gleicher Temperatur

Tab.81 : Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 111.5^\circ\text{C}$

t(min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	99.84±0.0	0.16±0.0	-	-	1.61±0.00	-
8	97.89±0.04 (98.335)	1.66±0.0 (1.665)	0.45±0.04	-	1.47±0.04	-
18	95.30±0.10 (96.63)	3.33±0.04 (3.37)	0.99±0.06	0.38±0.02	1.53±0.02	2.57
28	92.94±0.10 (95.32)	4.57±0.05 (4.68)	1.72±0.05	0.77±0.00	1.52±0.01	2.23
43	90.15±0.14 (93.515)	6.25±0.19 (6.485)	2.53±0.01	1.07±0.02	1.45±0.01	2.36
63	86.71±0.01 (91.875)	7.67±0.02 (8.125)	4.05±0.02	1.57±0.02	1.48±0.00	2.57
88	83.27±0.07 (90.435)	8.81±0.05 (9.565)	5.75±0.02	2.17±0.00	1.44±0.01	2.64
123	79.21±0.07 (89.15)	9.64±0.02 (10.85)	8.07±0.05	3.08±0.03	1.46±0.01	2.61
228	69.55±0.10 (87.665)	9.79±0.01 (12.335)	15.35±0.02	5.31±0.10	1.49±0.02	2.89
318	62.94±0.15 (87.28)	9.18±0.03 (12.72)	20.92±0.04	6.96±0.07	1.48±0.02	3.00
488	52.57±0.20 (87.265)	7.59±0.07 (12.735)	30.19±0.15	9.65±0.11	1.45±0.02	3.12
728	40.03±0.10 (87.645)	5.64±0.13 (12.355)	41.13±0.10	13.20±0.12	1.64±0.01	3.11
24 h	18.42±0.03 (87.15)	2.71±0.02 (12.85)	59.88±0.06	18.99±0.07	1.53±0.02	3.15

Tab.82 : Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.9 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 111.5^\circ\text{C}$

t(min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	0.59±0.01	99.41±0.0	-	-	0.88±0.02	-
10	11.29±0.0 (11.57)	86.22±0.07 (88.43)	2.49±0.07	-	0.80±0.01	-
25	24.51±0.02 (26.03)	69.69±0.0 (73.98)	5.80±0.02	-	0.80±0.01	-
45	37.45±0.00 (41.21)	53.43±0.0 (58.79)	9.12±0.01	-	0.78±0.00	-
70	47.92±0.02 (55.265)	38.78±0.14 (44.735)	12.70±0.05	0.60±0.05	0.77±0.01	21.16
100	54.92±0.03 (66.55)	27.60±0.01 (33.45)	16.17±0.2	1.31±0.15	0.80±0.00	12.34
140	59.48±0.1 (75.865)	18.92±0.04 (24.135)	19.91±0.12	1.69±0.19	0.76±0.00	11.78
200	60.45±0.03 (82.725)	12.91±0.22 (17.275)	24.13±0.05	2.51±0.14	0.77±0.02	9.59
290	56.69±0.14 (86.21)	9.07±0.04 (13.79)	30.07±0.19	4.18±0.0	0.78±0.01	7.19
430	48.90±0.06 (87.01)	7.30±0.07 (12.99)	37.34±0.24	6.46±0.23	0.75±0.00	5.78
675 11.25h	36.81±0.09 (87.05)	5.47±0.03 (12.95)	48.07±0.09	9.65±0.02	0.77±0.02	4.98

* Es handelt sich hierbei um eine zweite Thermolyse bei gleicher Temperatur

Tab.83 : Thermolyse von s-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.8 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 121.3^\circ\text{C}$

t(min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	99.84 *	0.16	-	-		-
4	98.20 $\pm$ 0.16 (98.90)	1.28 $\pm$ 0.19 (1.10)	0.52 $\pm$ 0.02	-	1.64 $\pm$ 0.02	-
11	91.93 $\pm$ 0.26 (94.535)	5.32 $\pm$ 0.17 (5.465)	2.00 $\pm$ 0.07	0.75 $\pm$ 0.06	1.61 $\pm$ 0.02	2.66
18	88.88 $\pm$ 0.19 (93.065)	6.83 $\pm$ 0.21 (6.935)	3.11 $\pm$ 0.04	1.18 $\pm$ 0.01	1.50 $\pm$ 0.02	2.63
25	86.04 $\pm$ 0.05 (91.605)	7.88 $\pm$ 0.03 (8.395)	4.41 $\pm$ 0.04	1.67 $\pm$ 0.02	1.48 $\pm$ 0.02	2.64
34	82.59 $\pm$ 0.36 (90.095)	9.08 $\pm$ 0.11 (9.905)	6.16 $\pm$ 0.37	2.17 $\pm$ 0.09	1.44 $\pm$ 0.03	2.84
45	78.89 $\pm$ 0.07 (88.62)	10.13 $\pm$ 0.0 (11.38)	8.11 $\pm$ 0.05	2.87 $\pm$ 0.02	1.43 $\pm$ 0.01	2.82
60	74.45 $\pm$ 0.11 (87.715)	10.43 $\pm$ 0.07 (12.285)	11.15 $\pm$ 0.06	3.97 $\pm$ 0.01	1.50 $\pm$ 0.03	2.81
80	69.64 $\pm$ 0.04 (86.825)	10.57 $\pm$ 0.16 (13.175)	14.85 $\pm$ 0.15	4.94 $\pm$ 0.05	1.46 $\pm$ 0.01	3.00
105	64.30 $\pm$ 0.03 (86.50)	10.04 $\pm$ 0.07 (13.50)	19.15 $\pm$ 0.15	6.51 $\pm$ 0.04	1.51 $\pm$ 0.01	2.94
140	57.74 $\pm$ 0.3 (86.225)	9.23 $\pm$ 0.05 (13.775)	24.87 $\pm$ 0.01	8.16 $\pm$ 0.23	1.45 $\pm$ 0.01	3.05
190	50.08 $\pm$ 0.16 (86.34)	7.93 $\pm$ 0.08 (13.66)	32.23 $\pm$ 0.23	9.76 $\pm$ 0.46	1.41 $\pm$ 0.02	3.30
10 h	14.40 $\pm$ 0.16 (86.175)	2.31 $\pm$ 0.04 (13.825)	63.73 $\pm$ 0.08	19.56 $\pm$ 0.28	1.47 $\pm$ 0.04	3.25

* Um einen möglichst frühen Zeitpunkt bei der Thermolyse nehmen zu können wurde die Nullsg. abgezogen und nicht auskondensiert. Dieser Wert ist der Mittelwert der benutzten Stammlösung.

Tab.84 : Thermolyse von a-11 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.65 \text{ mbar}$ $T_{kor} = 121.3^\circ\text{C}$

t (min)	s-11	a-11	6	7	$\Sigma P/St$	6/7
0	0.60 *	99.40	-	-		-
3	8.00 $\pm$ 0.01 (8.13)	90.32 $\pm$ 0.08 (91.87)	1.68 $\pm$ 0.09	-	0.90 $\pm$ 0.01	-
10	23.94 $\pm$ 0.02 (25.355)	70.48 $\pm$ 0.0 (74.645)	5.58 $\pm$ 0.02	-	0.81 $\pm$ 0.01	-
17	35.57 $\pm$ 0.01 (39.175)	55.22 $\pm$ 0.01 (60.825)	9.21 $\pm$ 0.0	-	0.81 $\pm$ 0.01	-
25	44.71 $\pm$ 0.06 (51.165)	42.67 $\pm$ 0.15 (48.835)	12.23 $\pm$ 0.06	0.39 $\pm$ 0.0	0.80 $\pm$ 0.01	31.36
35	51.65 $\pm$ 0.10 (61.855)	31.86 $\pm$ 0.06 (38.145)	15.25 $\pm$ 0.03	1.24 $\pm$ 0.0	0.78 $\pm$ 0.00	12.30
47	56.18 $\pm$ 0.35 (70.77)	23.20 $\pm$ 0.09 (29.23)	18.70 $\pm$ 0.25	1.92 $\pm$ 0.18	0.79 $\pm$ 0.00	9.74
60	58.70 $\pm$ 0.20 (76.94)	17.60 $\pm$ 0.10 (23.06)	21.61 $\pm$ 0.10	2.09 $\pm$ 0.20	0.77 $\pm$ 0.01	10.34
75	58.33 $\pm$ 0.07 (80.435)	14.19 $\pm$ 0.46 (19.565)	24.64 $\pm$ 0.34	2.84 $\pm$ 0.04	0.80 $\pm$ 0.02	8.76
95	57.12 $\pm$ 0.22 (83.805)	11.04 $\pm$ 0.01 (16.195)	27.83 $\pm$ 0.53	4.01 $\pm$ 0.29	0.74 $\pm$ 0.02	6.94
14.5 h	5.88 $\pm$ 0.05 (84.965)	1.04 $\pm$ 0.04 (15.035)	75.44 $\pm$ 0.11	17.64 $\pm$ 0.21	0.79 $\pm$ 0.01	4.27

Um einen möglichst frühen Zeitpunkt bei der Thermolyse nehmen zu können, wurde die Nullsg. abgezogen und nicht auskondensiert. Dieser Wert hier ist Mittelwert der benutzten Stammlsg..

6.5 5 syn- und anti-Phenyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (s-10 und a-10)

6.5.1. 1-Phenyl-4-methylenhex-6-en-1-ol (33)

Zu 3.05 g (0.11 mol) Mg in 12.5 ml abs. Ether gibt man ohne Rühren in einer Portion 1/10 von 18 g (0.11 mol) frisch destilliertes Brombenzol. Nach Beginn der Bildung des Grignard-Reagens wurde das restliche Brombenzol in 25 ml Ether so unter Rühren zugegetropft, daß der Ether schwach siedete. Anschließend wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht und schließlich auf Raumtemp. abgekühlt.

In die Grignard-Lösung wurde die zweite Fraktion des Ozonolyseproduktes von Myrcen (vgl. Kap 6.2.9) in 30 ml Ether (LiAlH₄) unter Rühren zugetropft. Die dunkel gefärbte Lösung erhitzte sich dabei. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde abgekühlt und durch Zugabe von 10 g zerstoßenem Eis hydrolysiert. Anschließend gab man soviel halbkonzentrierte Salzsäure zu, daß sich der entstandene Niederschlag gerade löste. Die etherische Schicht wurde abgetrennt und die wäßrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit gesättigter Bisulfitlauge, sowie mit Hydrogencarbonatlösung gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet, der Ether abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum kurzwegdestilliert. Ziemlich rein wurde der Alkohol (33) als letzte Fraktion der Kurzwegdestillation bei einer Ölbadtemp. von 170°C bei offenem Hahn zur Pumpe als farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 6.0 g (0.032 mol)

53.2% d.Th.

AGC: Säule 4, 180°C

t_R: 2094 sec.

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄/TMS)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.5-2.6	m(komplex)	5	2-H ₂ , 3-H ₂ , -OH
4.50	t	1	1-H, J _t = 6.0 Hz
4.76-5.23	m(komplex)	4	7-H ₂ , 6-H ₂
6.20	dd	1	5-H, J _{5,6Z} = 18 Hz J _{5,6E} = 10.5 Hz
7.10	s	5	aromat.

IR (Film): u.a. 3450 (breit) -OH; 3085 m, 3070 m ($=CH_2$);
3040 m, 3010 m ($=C$, Aryl-H); 2980 m, 2930 m,
2870 m (CH_2); 1710 m, 1640, 1600 m (Ar);
1480 m; 1455 m; 1365 m; 1225 m; 1040 m; 995 m;
900 m; 750 s; 705 s; 680 s (CH) cm^{-1} .

MS (70 eV): m/z (%) = 188 (6, M^+), 170 (14, $M^+ - H_2O$), 120 (45),
107 (76, Ar-CH=OH $^+$), 105 (60),
104 (97, Ar-CH=CH $_2^+$), 79 (100, $C_6H_7^+$),
77 (49, $C_6H_5^+$).

6.5.2. trans-1-Phenyl-4-methylen-1,5-hexadien (28)

a) Darstellung von Methyltriphenoxyphosphoniumiodid (MTPI)³⁷⁾
62.3 g (0.20 mol, 52.6 ml) Triphenylphosphit und 36.5 g (0.25 mol,
16 ml) Iodmethan wurden in einem 250 ml Dreihalskolben unter N_2 -
Atmosphäre gerührt. Der Kolben wurde in ein zuvor auf 90°C
erhitztes Ölbad plaziert und die Temperatur des Bades langsam,
innerhalb 8 h, auf 125°C erhöht. Die Kolbentemperatur stieg
langsam von 70°C auf 85°C an und erreichte gegen Ende der
Aufheizzeit plötzlich 125°C. Diese Temperatur wurde für 16 h
beibehalten. Es wurde auf Raumtemp. unter Erhöhung des N_2 -Stromes
abgekühlt. Zurück blieb eine dunkelbraune viskosefeste Masse. 90
ml trockener Ether wurde hinzugefügt und das Produkt mit dem
Spatel aufgebrochen und zerrieben. Die anfänglich dunkelbraune
Masse wurde hellbraun. Es wurde mit über 1 l Ethylacetat (von
 P_4O_{10} -dest.) in mehreren Portionen gewaschen und dekantiert, bis
die Farbe des Dekantats hellbraun blieb. Das Reagenz wurde im
Hochvakuum von restlichem Lösungsmittel befreit und unter Ar
aufbewahrt. Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit färbte sich die
hellgelbe Substanz über dunkelrot nach schwarz und zerfloß an der
Luft.

Ausb.: 87 g (0.19 mol) (96.3% d.Th.)

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3/TMS)
 $(\text{PhO})_3\text{P-CH}_2\text{I} + (\text{PhO})_2\text{PCH}_3$ (70 : 30)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.06	d	3	P-CH_3 , $J_{\text{P,H}} = 17$ Hz
7.30	s	15	-O-Ph
1.80	d	3	P-CH_3 , $J_{\text{P,H}} = 18$ Hz
7.16	s	10	-O-Ph

Diphenylmethylphosphonat bildet sich aus dem Iodid durch Luftfeuchtigkeit.

b) Umsetzung von MTPI mit 1-Phenyl-4-methylen-hex-6-en-1-ol (**33**)
 vgl.³⁷⁾

Zu einer unter N_2 -Atmosphäre gerührten Mischung aus 0.5 g (2.6 mmol) Alkohol (**33**) und 13 ml frisch über CaH_2 destilliertem HMPTA wurden 2.35 g (5.2 mmol) MTPI gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 70°C gerührt und dann in 10%ige KOH-Lsg. geschüttet und viermal mit je 10 ml Cyclohexan extrahiert. Es wurde dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und schließlich die Lösungsmittel abgezogen und kurzwegdestilliert. Laut $^1\text{H-NMR}$ ergab die Dehydratisierung nur das trans Isomer. Die Umsetzung erfolgte laut AGC vollständig.

Ausb.: 0.3 g (1.76 mmol) 67.9% d.Th.

Eine kleine Probe wurde PGC gereinigt.

AGC : Säule 4, 180°C t_R : 1264 s (>99% rein)

Säule 9, 100°C t_R : 4145 s (93.3% rein)

Säule 8, 80°C t_R : 2758 s ($\approx$ 98% rein)

Säule 1, 160°C t_R : 2425 s (80.76% rein)

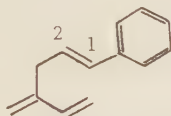
Die Probe, die auf Säule 1 analysiert wurde, wurde in CCl_4 aufgenommen und diente lediglich dazu, die Trennleistung der präparativen Säule zu testen.

PGC: Säule P, 150°C , 100ml N_2/min , $t_R=16$ min

Säule D, 120°C , 100ml N_2/min , $t_R=37$ min

trans-1-Phenyl-4-methylen-1,5-hexadien ()

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)



δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
3.15	d(br)	2	3-H ₂ ; $^3J_{3,2} = 6.8 \text{ Hz}$
5.12	m	(2)	7-H ₂
5.15	m	3	
5.14	d m.Fk.	(1)	6-EH; (teilw.verdeckt)
5.37	d(d)	1	6-ZH; $^3J_{6-z,5} = 17.5 \text{ Hz}$ $J_{(d)} < 1 \text{ Hz}$
6.34	dt	1	2-H; $^3J_{2,1} = 16.0 \text{ Hz}$; $^3J_{2,3} = 6.8 \text{ Hz}$
6.50	d	1	1-H; $^3J_{1,2} = 16.0 \text{ Hz}$;
6.51	dd(d)	1	5-H; $^3J_{5,6z} = 17.5 \text{ Hz}$; $^3J_{5,6E} = 11.0 \text{ Hz}$ $J_{(d)} < 1 \text{ Hz}$
7.25	tt	1	p-H
7.34	m	2	aromat. H
7.40	m	2	aromat. H

Die Abbildung des Spektrums befindet sich im Kap. 6.4.2.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
35.30	C-3	CH_2
114.12	C-7	$=\text{CH}_2$
117.10	C-6	$=\text{CH}_2$
126.36	C-9, C-13	CH
127.41	C-11	CH
128.34	C-2*	CH
128.86	C-10, C-14	CH
131.70	C-1*	CH
137.96	C-8	Cq
138.94	C-5*	CH
145.34	C-4	Cq

* Zuordnung unsicher

Die Zuordnung wurde in Analogie zu den bereits publizierten Spektren von β -Methylstyrol und Isopren durchgeführt.

IR (Film): u.a. 3080 m ($=C-H$); 3060 m, 3030 m (Aryl- H); 3005 m ($=CH$); 2980(n), 2900(m), 2830(m) (CH); 1630 w ($C=C$); 1590(s); 1490(m); 1450(m); 990(m); 970(s); 900(s); 740(s); 695(s).

MS (70 eV): m/z (%) = 170 (13, M^+), 155 (17, M^+-CH_3), 117 (20), 115 (44, $M^+-C_4H_7$), 91 (55, $C_7H_7^+$), 79 (100, $C_6H_7^+$), 77 (22, $C_6H_5^+$), 39 (23, $C_3H_3^+$).

Elementaranalyse: Ber.: C 91.71% H 8.29%
C₁₃H₁₄ (170.26) Gef.: C 91.63% H 8.40%

6.5.3. 5 syn-und anti-Phenyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (10)

0.1 g (0.59 mmol) Olefin **28** wurden in 10 ml Aceton (P₄O₁₀-dest.) in einem Quarzphotolysering durch einen Quarzschacht unter N₂-Atmosphäre bestrahlt. Der Fortgang der Photolyse wurde AGC überwacht. Nach 30 min war die Photolyse beendet. Das Verhältnis **s-10** / **a-10** betrug 70.8%/29.1%. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im Vakuum kurzwegdestilliert. Die Ausbeute am Rohgemisch betrug 0.16 g. Da der Anteil an reinem **s-10** und **a-10** in diesem Gemisch nur 36% betrug, entspricht dies einer Ausbeute von 0.057 g (57% d.Th.).

Das Isomerenverhältnis der Bicyclen nach der Photoaddition betrug **s-10/a-10** = 70.8/29.2.

AGC: a) Säule 4, 180°C	b) Säule 1, 160°C
t-28 t _R : 1269 s	t-28 t _R : 2445 s
s,a-10 t _R : 1029 s	s,a-10 t _R : 1950 s
c) Säule 8, 80°C	d) Säule 10, 90°C
s-10 t _R : 1376 s	s-10 t _R : 238 s
a-10 t _R : 1657 s	a-10 t _R : 305 s
e) Säule 9, 100°C	
s-10 t _R : 1055 s	
a-10 t _R : 1377 s	

Die bicyclischen Produkte wurden durch PGC rein isoliert.

- PGC: a) Säule Q, 85°C, 100 ml N₂/min
s-10 t_R : 80 min; **a-10** t_R : 100 min
 getrennt wurde auf dieser Säule bei 55°C
s-10 t_R : 195 min; **a-10** t_R : 270 min
 b) Säule P, 80°C, 100 ml N₂/min
s-10 t_R : 64 min; **a-10** t_R : 85 min

Die Reinheit der isomeren Bicyclen wurde auf
 Säule 8, 80°C überprüft:

t_R (**s-10**) = 1338 s (>99.9% rein)
 t_R (**a-10**) = 1586 s (98.2% ; 1.8% **s-10**)

syn-5-Phenyl-2-methylenbicyclo[2.1.1] hexan (**s-10**)

¹H-NMR (250 MHz, CD₂Cl₂)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.22	d	1	6s-H; ² J _{6s, 6a} = -6.3 Hz
1.81	dq	1	6a-H; ² J _{6a, 6s} = -6.3 Hz ³ J _{6a, 4} ≈ ³ J _{6a, 1} ≈ ⁴ J _{6a, 3n} ≈ 3.0 Hz
1.87	d(m)	1	3x-H; ² J _{3x, n} = 13.8 Hz J _(m) = 1.7Hz
2.08	AB-System d(quin)	1	3n-H; ² J _{3n, 3x} = 13.8Hz, J _(quin) = 1.7Hz
2.90	dm	1	4-H; ⁴ J _{4, 1} = 6.5 Hz;
3.21	s(br)	1	5-H
3.30	dt	1	1-H; ⁴ J _{1, 4} = 6.5 Hz; ³ J _{1, 5} = ³ J _{1, 6a} = 2.5 Hz
4.64	s m.Fk.	1	7E-H
5.05	s m.Fk.	1	7Z-H
7.03	d m.Fk.	2	o-H
7.12	t	1	p-H
7.24	dd	2	m-H

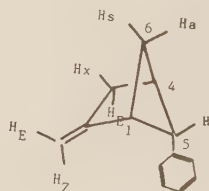
Das ^1H -NMR Spektrum von **s-10** ist im Allgemeinen Teil abgebildet. Die getroffenen Zuordnungen wurden durch Entkopplungsversuche untermauert.

Doppelresonanzexperimente:

eingestrahlt δ /ppm	beobachtete Veränderungen δ /ppm
3.30 (1-H, dt)	2.90 (dm $\rightarrow$ s (br.); 4-H)
2.90 (4-H, dm)	3.30 (dt $\rightarrow$ t (br.); 1-H)
2.08 (3n-H, d(quin))	2.08 (d(quin) $\rightarrow$ dq; 3-H)
1.81, 1.87 (3x-H, 6a-H)	1.87 (dm $\rightarrow$ m; 3-H)
	2.08 (d(quin) $\rightarrow$ s (br.); 3n-H)
1.22 (6s-H)	1.22 (d $\rightarrow$ s.m.K; 6 s-H)
3x-, 3n-H-Zuordnung unsicher	3.30 (dt $\rightarrow$ d.d; 1-H)
	1.81 (dq $\rightarrow$ s m.Fk.; 6a-H)

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
31.34	C-3	CH_2
38.27	C-6	CH_2
40.45	C-5*	CH
51.85	C-4*	CH
52.48	C-1*	CH
103.11	C-7	CH_2
125.56	C-11	CH
127.20	C-9, C-13	CH
127.81	C-10, C-12	CH
149.56	C-8	Cq
150.87	C-2	Cq



* Zuordnung unsicher

IR (Film) : u.a. 3040 m ($=\text{C}-\text{H}$); 3010 m (Aryl-H); 2955 s , 2930 m , 2910 m (CH_2); 2885 m , 2853 m , 2830 m ($\text{C}-\text{H}$); 1660 m ($\text{C}=\text{C}$); 1595 m (aromat.); 1485 m ; 1435 m ; 1335 m ; 1285 w ; 1260 w ; 1185 w ; 1130 m ; 1115 w ; 1055 w ; 1015 w ; 860 s ($\text{C}-\text{H}$); 815 w ; 775 m ; 725 m ; 715 s ; 685 s cm^{-1} .

MS (70 eV): m/z (%) = 170 (8, M^+), 155 (12, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 141 (11), 129 (34, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 128 (23, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 115 (26, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$), 91 (44, C_7H_7^+), 79 (100, C_6H_7^+), 77 (30, C_6H_5^+), 39 (28, C_3H_3^+).

Elementaranalyse: Ber.: C 91.71% H 8.29%
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$ (170.26) Gef.: C 91.74% H 8.35%

5 anti-Phenyl-2-methylenbicyclo[2.1.1]hexan (a-10)

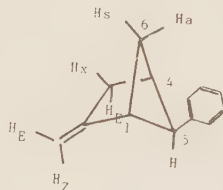
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.29	t	1	6s-H; ${}^2J_{6s, 6a} = {}^4J_{6s, 5s} = 7.2 \text{ Hz}$
2.25	dq	1	6a-H; ${}^2J_{6a, 6s} = 7.2 \text{ Hz}$ ${}^3J_{6a, 4} \approx {}^3J_{6a, 1} \approx {}^4J_{6a, 3n} \approx 2.8 \text{ Hz}$
2.42	dq enges AB-System	2	3x-H; ${}^2J_{3x, n} \approx 15 \text{ Hz}$; $J_{(q)} = 1.8 \text{ Hz}$
2.46	d(quin)		3n-H; ${}^2J_{3n, 3x} \approx 15 \text{ Hz}$; $J_{(quin)} \approx 1.5\text{--}3.0 \text{ Hz}$
2.82	(dm(6Li)) ddq	1	4-H; ${}^4J_{4, 1} = 7.2 \text{ Hz}$; ${}^4J_{4, 3x} \approx {}^4J_{4, 3n} \approx {}^3J_{4, 6a} \approx {}^5J_{4, 7z} \approx 2.8 \text{ Hz}$
2.95	d	1	5s-H; ${}^4J_{5s, 6s} = 7.2 \text{ Hz}$
3.16	dd	1	1-H; ${}^4J_{1, 4} = 7.2 \text{ Hz}$; ${}^3J_{1, 6a} = 2.7 \text{ Hz}$
4.75	s(br)	1	7E-H
5.08	s m.Fk.	1	7Z-H
7.22	m	1	p-H
7.28-7.38	m	4	m-, o-H

Eine Verunreinigung bei $\delta = 2.63$ ppm als d ($J_d = 9.0$ Hz) entspricht 0,5 Protonen.

 ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Zuordnung	DEPT
36.11	C-3	CH ₂
38.77	C-6	CH ₂
41.30	C-5*	CH
54.30	C-4*	CH
57.13	C-1*	CH
100.72	C-7	CH ₂
125.84	C-11	CH
128.14	C-9, C-13	CH
128.31	C-10, C-12	CH
140.32	C-8	Cq
153.09	C-2	Cq



* Zuordnung unsicher

IR (Film): u.a. 3060 m (=C-H); 3010 sh (Aryl-); 2965 s, 2940 s,
2920 s (CH₂); 2890 s (C-H); 1670 m (C=CH₂);
1600 m (C=C aromat.); 1460 m; 1450 m; 1360 s;

MS (70 eV): m/z (%) = 170 (2.2, M⁺), 155 (4.6, M⁺-CH₃), 129 (12, M⁺-C₃H₅), 91 (30, C₇H₇⁺), 79 (100, C₆H₇⁺), 77 (19, C₆H₅⁺), 76 (18), 51 (20), 39 (34, C₃H₃⁺).

Elementaranalyse:	Ber.: C 91.71%	H 8.29%
C ₁₃ H ₁₄ (170.26)	Gef.: C 89.94%	H 8.28%

6.5.3 1-Vinyl-4-methylen-hex)-5-en-1-ol (34)

(6-Methylen-1,7-octadien-3-ol)

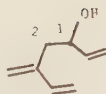
In einem Dreihalskolben, ausgerüstet mit Tropftrichter, Innenthermometer und CO₂-Kühler wurde unter N₂-Atmosphäre 0.65 g (0.027 mol) Mg in 5 ml wasserfreiem THF vorgelegt und mit einem Kristall Iod aktiviert. Unter Rühren wurde die Lösung von 2.9 g (0.027 mol) Vinylbromid in 7 ml THF so zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 40°C nicht überschritt (ca. 3 h Zutropfdauer). Man rührte noch 30 min bei Raumtemp., kühlte dann auf 5°C ab und tropfte bei dieser Temperatur 1.65 g (0.015 mol) des Aldehyds **32** in 3 ml THF unter Rühren zu. Es wurde anschließend noch 30 min bei Raumtemp. und 30 min bei 40°C gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase 3x mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2%iger NaHCO₃-Lsg. und mit H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Solvens wurde abdestilliert und der Rückstand kurzwegdestilliert.

Die Umsetzung erfolgte laut AGC vollständig. Verunreinigungen waren zum größten Teil nicht ozonolysiertes Myrcen, sowie Verunreinigungen aus dem Myrcen.

AGC: Säule 1, 110°C, t_R (34) : 2093 sec.

PGC: Säule P, 100 ml N₂/min, 105°C t_R (34) : 13 min

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄/TMS)



δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.48-2.50	m(komplex)	4	3-H ₂ ; 2-H ₂
2.69	s(br)verschw mit D ₂ O	1	-OH
4.00	q	1	1-H
4.78-5.34	m(komplex)	6	9-H ₂ , 7-H ₂ , 6-H ₂
5.62	m	1	8-H
6.18	dd	1	5-H

IR (Film): u.a. 3350 (breit,OH); 3080 s (=CH); 2995 s, 2960 s, 2920 s, 2855 m (C-); 1590 s (Dien); 1640 w (C=C) 990 s (=C); 900 s cm⁻¹

6.5.4. 1-Propargyl-4-methylen-hex-5-en-1-ol (35)

6-Methylen-7-octen-1-in-3-ol

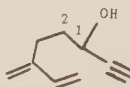
40 ml THF wurden in einen ausgeheizten und mit N₂ durchströmten 100 ml Kolben vorgelegt. Der Kolben wurde dann bei -78°C in einem Aceton/CO₂-Bad gekühlt. Acetylen (0.022 mol) wurde mit einer 100 ml Spritze durch ein Septum in den Kolben injiziert. Das Acetylen wurde zuvor durch Passieren einer bei -78°C gekühlten Falle, dann einer mit konz. H₂SO₄ gefüllten Waschflasche und schließlich einer mit Aktivkohle (auf Raschidringe aufgetragen) bestückten Waschflasche gereinigt. n-BuLi in Hexan (0.022 mol) wurde durch ein Septum mittels einer 50 ml-Spritze langsam zugefügt. Nach 15 min Rühren wurde ebenfalls mit einer Spritze der Aldehyd (0.020 mol) in 8 ml THF dem Monolithiumacetylid zugefügt. Die Lösung wurde 20 min bei -78°C gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. 8 ml H₂O wurden hinzugefügt und die organische Phase nach Schütteln abgetrennt. Die wäßrige Schicht wurde zweimal mit 6 ml Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, dann am Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand schließlich kurzwegdestilliert.

Die Umsetzung erfolgte laut AGC quantitativ.

AGC: Säule 1, 110°C, $t_R(35)$: 2181 sec

PGC: Säule P, 100 ml N_2 /min, 95°C $t_R(35)$: 60 min

1H -NMR (60 MHz, CCl_4 /TMS)



δ (ppm)	Signalform	Protonenzahl	Zuordnung
1.50-2.50	m(komplex)	5	3-H ₂ ; 2-H ₂ ; 9-H
darin 2.33	d	1	9-H
3.33-3.63	s(br)verschw mit D ₂ O	1	-OH
4.26	s(br)wird zu td mit D ₂ O	1	1-H
4.80-5.36	m(komplex)	4	7-H ₂ , 6-H ₂
6.23	dd	1	5-H

IR (Film): u.a. 3350 (breit, -OH); 3300 s ($\equiv C-H$); 3080 m ($=CH_2$);
 2960 m, 2920 m, 2860 m (C-H); 2120 w ($C\equiv C$); 1595
 s ($C=C-C=C$); 900 s ($=CH_2$) cm^{-1} .

6.5.5. Thermolyse von 5 syn- und anti-Phenyl-2-methylenbicyclo [2.1.1] hexan (s-10, a-10) in statischer Gasphase (Kinetik)

Je 4 μ L s-10 bzw. a-10 und 2 μ L Tetralin (Thn) als Standard wurden in dem in Kap.6.1.9. beschriebenen statischen System in der Gasphase thermolysiert. Der verwendete Standard war 99.93% rein. (1xPGC; Säule P, 100ml N₂/min, 95°C t_R: 12 min; AGC: Säule 11, 100°C, t_R: 283 sec; Säule 1, 170°C, t_R: 1231 sec.)

Zur AGC-Analyse wurde Säule 11 (t_R (s-10) : 845 sec. t_R (a-10) : 1075 sec.) bei 100°C verwendet. Als Produkte der Thermolysen traten nur s-10 und a-10 auf. In dem hier untersuchten Temperaturbereich spielen die offenkettigen Produkte c-28 und t-28 keine Rolle. Sie konnten zu keinem Zeitpunkt der Thermolysen nachgewiesen werden. Thermolyse von t-28 bei 142.6°C in der Gasphase zeigte allerdings auch, daß diese Verbindung unter den gegebenen Bedingungen nicht sonderlich stabil ist. Nach 165 h war doch so viel polymerisiert, daß im AGC nur noch Spuren von t-28 zu sehen waren. Das EP/St Verhältnis zeigte unter den Bedingungen der kinetischen Versuche jedoch keine generelle Abnahmetendenz. Darüber hinaus wurden Langzeitthermolysen hier selten über 100 h durchgeführt, sodaß das Produkt des zweiten Bindungsbruches, sollte es sich gebildet haben, auch erkannt worden wäre. Zur Berechnung der kinetischen Parameter wurde die Summe von s-10 und a-10 =100% gesetzt. In den Tabellen 87-98 ist die prozentuale Verteilung dieser beiden Produkte in Abhängigkeit von der Zeit und Reaktionstemperatur dargestellt. Einige gekennzeichnete Werte wurden bei der kinetischen Auswertung nicht mitberücksichtigt. Der Grund hierfür lag in einer zu großen Abweichung ihrer Geschwindigkeitskonstanten im Vergleich zu den anderen. Im Anschluß an die Tabellen sind wiederum die Gleichgewichtskonzentrationen angegeben. Ein Vorversuch bei T = 142.6°C von s-10 in statischer Gasphase zeigte die Temperaturobergrenze für kinetische Messungen (Erreichen des Gleichgewichts nach 1h), sowie eine zu erwartende syn-anti-Gleichgewichtskonzentration von ca. 89 : 11 an. Thermolysen wurden bei den Temperaturen 142.6°C, 133.8°C, 123.7°C, 117.1°C, 108.8°C, und 100.6°C durchgeführt. a-10 wurde bei allen aufgeführten Temperaturen thermolysiert, während s-10 bei der zuletzt genannten

Temperatur nicht thermolysiert wurde. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untermauern, wurde **a-10** bei 142.6°C zweimal thermolysiert. Die $(k_a + k_s)_a$ -Werte differieren hierbei um 4%. Zur gaschromatographischen Analyse wurden die Thermolysate jeweils in 20µL n-Heptan aufgenommen und dann jeweils mindestens zweimal analytisch überprüft. In den folgenden Tabellen sind die Mittelwerte der erhaltenen Analysenergebnisse mit ihren Abweichungen angegeben.

Tab.85 :Vorversuch von **s-10** zur Thermolyse in der Gasphase
 $P_0 = 0.4$ mbar, $T_{kor} = 142.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	ΣP/St	ΣP/V *
0	98.07	1.93	3.16	47.9
25	93.03	6.97	1.26	27.3
60	89.57	10.42	1.22	25.5
80	88.81	11.18	1.14	25.0
125	88.79	11.21	1.20	28.2
160	88.23	11.76	1.22	26.0
20h	90.42	9.58	0.84	37.1
92h	88.83	11.16	0.94	V fehlt

*Diese Probe enthielt eine kleine Verunreinigung. Es wird das Verhältnis der Produkte zu dieser Verunreinigung angegeben.

Tab.86 :Thermolyse von **t-28** in der Gasphase (6µL **t-28**, 5µL Thn)
 AGC: Säule 1, 160°C, $t_R(28)$: 2457 sec.
 Säule 11, 100°C, $t_R(28)$: 2416 sec.

t(min)	Thn/t-28
0	1.64
24	14.14
165	547.18

Tab.87 :Thermolyse von a-10 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 100.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	3.905 ± 0.015	96.095 ± 0.015	3.94 ± 0.01
70 *	8.715 ± 0.005	91.285 ± 0.005	0.56 ± 0.02
160	13.535 ± 0.015	86.465 ± 0.015	0.49 ± 0.02
280	17.445 ± 0.045	82.555 ± 0.045	0.59 ± 0.02
460	23.06 ± 0.09	76.94 ± 0.09	0.69 ± 0.08
640	31.18 ± 0.04	68.82 ± 0.04	0.54 ± 0.01
1510	55.09 ± 0.13	44.91 ± 0.13	0.60 ± 0.01
30.5 h	61.835 ± 0.315	38.165 ± 0.315	0.56 ± 0.0

*Dieser Wert wurde bei der kinetischen Auswertung nicht berücksichtigt.

Da hier das Gleichgewicht nicht erreicht wurde, mußte K geschätzt werden. $K_{gesch.} = 90.8/9.2 = 9.8695$.

Tab.88 :Thermolyse von s-10 in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.4 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 108.8^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	99.535 ± 0.005	0.465 ± 0.005	3.96 ± 0.01
40 *	99.275 ± 0.005	0.725 ± 0.005	1.42 ± 0.01
90	98.71 ± 0.0	1.29 ± 0.0	1.40 ± 0.01
150	98.025 ± 0.005	1.975 ± 0.005	1.45 ± 0.01
230	97.345 ± 0.005	2.655 ± 0.005	1.44 ± 0.01
320	96.36 ± 0.03	3.64 ± 0.03	1.57 ± 0.01
410	95.39 ± 0.01	4.61 ± 0.01	1.50 ± 0.01
510	94.865 ± 0.005	5.135 ± 0.005	1.50 ± 0.01
23.5 h	90.94 ± 0.01	9.06 ± 0.01	1.50 ± 0.01
46.6 h	90.48 ± 0.07	9.52 ± 0.07	1.14 ± 0.07

*bei kinetischer Auswertung nicht berücksichtigt.

$K_s = K$ der beiden letzten Langzeitthermolyse: $90.71/9.29 = 9.743$

Tab.89: Thermolyse von **a-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 108.8^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	7.035 ± 0.005	92.965 ± 0.005	2.88 ± 0.03
40 *	12.985 ± 0.035	87.015 ± 0.035	0.83 ± 0.01
80	16.94 ± 0.09	83.06 ± 0.09	0.84 ± 0.01
150	23.90 ± 0.07	76.10 ± 0.07	0.84 ± 0.01
270	33.80 ± 0.03	66.20 ± 0.03	0.86 ± 0.01
390	43.095 ± 0.045	56.905 ± 0.045	0.82 ± 0.01
480	51.08 ± 0.13	48.92 ± 0.13	0.55 ± 0.01

*bei kinetischer Auswertung nicht berücksichtigt

$K = K_s$

Tab.90: Thermolyse von **s-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 117.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	99.945 ± 0.015	0.055 ± 0.015	1.43 ± 0.16
30	98.87 ± 0.01	1.13 ± 0.01	1.73 ± 0.01
60	97.95 ± 0.02	2.05 ± 0.02	2.04 ± 0.04
100	97.265 ± 0.005	2.735 ± 0.005	1.87 ± 0.03
160	95.56 ± 0.11	4.44 ± 0.11	2.08 ± 0.09
210	95.175 ± 0.125	4.825 ± 0.125	1.92 ± 0.07
300	93.74 ± 0.07	6.26 ± 0.07	1.69 ± 0.01
120.25h	90.86 ± 0.07	9.14 ± 0.07	1.12 ± 0.04

$K_s = 90.86/9.14 = 9.9409$

Tab.91 : Thermolyse von **a-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 117.1^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	6.11 $\pm$ 0.06	93.89 $\pm$ 0.06	8.60 $\pm$ 1.02
20 *	14.55 $\pm$ 0.14	85.45 $\pm$ 0.14	3.94 $\pm$ 0.51
60 *	23.55 $\pm$ 0.11	76.45 $\pm$ 0.11	3.22 $\pm$ 0.69
120	34.90 $\pm$ 0.04	65.10 $\pm$ 0.04	2.92 $\pm$ 0.03
190	45.33 $\pm$ 0.37	54.67 $\pm$ 0.37	2.57 $\pm$ 0.05
280	56.86 $\pm$ 0.08	43.14 $\pm$ 0.08	2.64 $\pm$ 0.05
430	69.975 $\pm$ 0.325	30.025 $\pm$ 0.325	2.37 $\pm$ 0.08
72 h	90.42 $\pm$ 0.05	9.58 $\pm$ 0.05	2.10 $\pm$ 0.06

*Werte bei kinetischer Auswertung nicht berücksichtigt.

$$K_a = 90.42/9.58 = 9.4384$$

Für die Auswertung wurde K benutzt. $K = 9.6897$

Tab.92: Thermolyse von **s-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.3 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 123.7^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	99.555 $\pm$ 0.015	0.445 $\pm$ 0.015	3.04 $\pm$ 0.06
20 *	98.84 $\pm$ 0.0	1.16 $\pm$ 0.0	1.60 $\pm$ 0.02
40	97.60 $\pm$ 0.04	2.40 $\pm$ 0.04	1.99 $\pm$ 0.02
75	96.185 $\pm$ 0.065	3.815 $\pm$ 0.065	1.69 $\pm$ 0.14
120 *	95.625 $\pm$ 0.075	4.375 $\pm$ 0.075	1.29 $\pm$ 0.0
180	93.415 $\pm$ 0.015	6.585 $\pm$ 0.015	1.78 $\pm$ 0.05
240	92.015 $\pm$ 0.035	7.985 $\pm$ 0.035	1.81 $\pm$ 0.04
300	91.10 $\pm$ 0.14	8.90 $\pm$ 0.14	1.70 $\pm$ 0.13
390	90.725 $\pm$ 0.115	9.275 $\pm$ 0.115	1.55 $\pm$ 0.03
54 h	90.325 $\pm$ 0.125	9.675 $\pm$ 0.125	1.35 $\pm$ 0.03

*Werte bei kinetischer Auswertung nicht berücksichtigt.

$$K_s = 90.325/9.675 = 9.335917$$

Tab.93 :Thermolyse von **a-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.2 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 123.7^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	6.205 ± 0.085	93.795 ± 0.085	1.92 ± 0.16
12 *	11.045 ± 0.005	88.955 ± 0.005	1.16 ± 0.06
27	17.92 ± 0.33	82.08 ± 0.33	0.91 ± 0.04
50	30.315 ± 0.685	69.685 ± 0.685	0.76 ± 0.07
80	39.575 ± 0.285	60.425 ± 0.285	0.87 ± 0.02
120	51.61 ± 0.20	$48.39 \pm 0.20\%$	0.88 ± 0.06
180	62.25 ± 0.49	37.75 ± 0.49	0.95 ± 0.01
240	69.56 ± 0.54	30.44 ± 0.54	0.91 ± 0.05
330	76.81 ± 0.44	23.19 ± 0.44	0.97 ± 0.09
460	84.375 ± 0.055	15.625 ± 0.055	0.86 ± 0.02
24.5 h	88.895 ± 0.065	11.105 ± 0.065	1.01 ± 0.11

*Wert bei kinetischer Auswertung nicht berücksichtigt.
 Auf Grund der längeren Thermolysezeit wurde K_s zur Auswertung benutzt.

Tab.94 :Thermolyse von **s-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.35 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 133.8^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0 *	100	0.	4.71
15	97.805 ± 0.005	2.195 ± 0.005	1.26 ± 0.03
30	96.05 ± 0.01	3.95 ± 0.01	1.15 ± 0.02
45	94.43 ± 0.11	5.57 ± 0.11	1.37 ± 0.02
60	94.035 ± 0.055	5.965 ± 0.055	0.98 ± 0.02
90	91.615 ± 0.015	8.385 ± 0.015	1.30 ± 0.10
135	90.61 ± 0.21	9.39 ± 0.21	1.18 ± 0.01
300	88.33 ± 0.14	11.67 ± 0.14	1.39 ± 0.01
48 h	89.555 ± 0.065	10.445 ± 0.065	1.01 ± 0.11
72 h*	89.47	10.53	0.93

*nur 1 Wert berücksichtigt.

Nach 5 h ist die Gleichgewichtslage schon fast erreicht. K_s wird aus dem Mittelwert der beiden letzten Proben errechnet.

$$K_s = 89.645/10.355 = 8.65717$$

Tab.95 :Thermolyse von **a-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.35 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 133.8^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0	5.61 $\pm$ 0.01	94.39 $\pm$ 0.01	1.66 $\pm$ 0.15
15	21.42 $\pm$ 0.07	78.58 $\pm$ 0.07	1.14 $\pm$ 0.04
30	39.52 $\pm$ 0.27	60.48 $\pm$ 0.27	0.68 $\pm$ 0.02
45	49.11 $\pm$ 0.38	50.89 $\pm$ 0.38	0.91 $\pm$ 0.01
70	60.89 $\pm$ 0.48	39.11 $\pm$ 0.48	0.95 $\pm$ 0.01
100	70.575 $\pm$ 0.255	29.425 $\pm$ 0.255	0.98 $\pm$ 0.02
150	79.42 $\pm$ 0.27	20.58 $\pm$ 0.27	0.84 $\pm$ 0.02
270 *	85.52 $\pm$ 0.18	14.48 $\pm$ 0.18	0.91 $\pm$ 0.02
390	86.78 $\pm$ 0.42	13.224 $\pm$ 0.42	1.10 $\pm$ 0.01
25.75 h	88.145 $\pm$ 0.145	11.855 $\pm$ 0.145	0.89 $\pm$ 0.01

*Dieser Wert liegt schon so nahe bei der Gleichgewichtskonzentration, daß er zur kinetischen Auswertung nicht mehr hinzugezogen wurde.

Auf Grund der längeren Thermolysezeit wurde K_s zur Auswertung benutzt.

Tab.96 :Thermolyse von **s-10** in statischer Gasphase
 $P_0 = 0.5 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 142.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0 *	100.0	-	0.47
10**	98.66 $\pm$ 0.14	1.34 $\pm$ 0.14	0.24 $\pm$ 0.03
18 *	95.44	4.56	0.25
27 *	94.65	5.35	0.17
35	93.355 $\pm$ 0.215	6.645 $\pm$ 0.215	0.20 $\pm$ 0.01
45	91.915 $\pm$ 0.015	8.085 $\pm$ 0.015	0.21 $\pm$ 0.0
56	91.035 $\pm$ 0.265	8.965 $\pm$ 0.265	0.16 $\pm$ 0.0
6 h	89.295 $\pm$ 0.345	10.705 $\pm$ 0.345	0.16 $\pm$ 0.01
24 h	89.61 $\pm$ 0.23	10.39 $\pm$ 0.23	0.20 $\pm$ 0.03

*Proben nur einmal analysiert.

**Zur kinetischen Auswertung wurde die erste Probe nicht berücksichtigt. Die beiden letzten Proben dienten zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration.

$K_s = 89.4525/10.5475 = 8.48092$

Tab.97 :Thermolyse von **a-10** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.33 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 142.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0 *	4.38	95.62	4.52
20	44.05 $\pm$ 0.34	55.95 $\pm$ 0.34	0.85 $\pm$ 0.06
55	74.655 $\pm$ 0.445	25.345 $\pm$ 0.445	0.85 $\pm$ 0.03
70	79.93 $\pm$ 0.21	20.07 $\pm$ 0.21	0.67 $\pm$ 0.04
80	82.995 $\pm$ 0.575	17.005 $\pm$ 0.575	0.62 $\pm$ 0.0
100	85.965 $\pm$ 0.225	14.035 $\pm$ 0.225	0.71 $\pm$ 0.08
23 h	89.555 $\pm$ 0.165	10.445 $\pm$ 0.165	0.42 $\pm$ 0.03

*Probe nur einmal analysiert

$$K_a = 89.555/10.445 = 8.573959$$

Zur Auswertung wurde K_a benutzt, da a $\rightarrow$ s schneller abläuft und das Gleichgewicht so eher erreicht wird.

Tab.98: 2.Thermolyse von **a-10** in statischer Gasphase

$P_0 = 0.35 \text{ mbar}$, $T_{kor} = 142.6^\circ\text{C}$

t(min)	s-10	a-10	$\Sigma P/St$
0 *	7.97	92.93	1.52
10	25.56 $\pm$ 0.23	74.44 $\pm$ 0.23	0.37
18	40.19 $\pm$ 0.27	59.81 $\pm$ 0.27	0.32 $\pm$ 0.0
29	57.27 $\pm$ 0.23	42.73 $\pm$ 0.23	0.26 $\pm$ 0.03
36	61.605 $\pm$ 0.095	38.395 $\pm$ 0.095	0.33 $\pm$ 0.02
43	66.75 $\pm$ 0.56	33.25 $\pm$ 0.56	0.35 $\pm$ 0.02
51	68.62 $\pm$ 0.38	31.38 $\pm$ 0.38	0.45 $\pm$ 0.01
300	87.92 $\pm$ 0.58	12.08 $\pm$ 0.58	0.33 $\pm$ 0.03
28 h *	88.40	11.60	0.29

*Proben nur einmal analysiert.

Ohne die erste Probe ergibt $(k_a + k_s)_a$ einen Wert von $4.923 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Ohne den ersten und den sechsten Wert ergibt $(k_a + k_s)_a = 5.0343 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Zur Berechnung der kinetischen Parameter wurde für jeden Zeitpunkt und jede Temperatur die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) nach dem Ansatz für eine Reaktion 1.Ordnung (s.Kap.6.2.11) berechnet. In den folgenden Tabellen sind die arithmetischen Mittelwerte mit größter Abweichung für die Summe der Geschwindigkeitskonstanten ($k_a + k_s$) in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Außerdem sind die individuellen Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt.

T/°C	$(k_a + k_s)_a$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	K	$(k_a)_a$ 10^5 s^{-1}	$(k_s)_a$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
100.6	1.0754±0.17 6 Werte	9.86956 (gesch.)	0.9765	0.0989
108.8	2.5037±0.12 5 Werte	9.70893 K_s	2.2699	0.2338
117.1	5.5433±0.24 4 Werte	9.68376 K	5.0245	0.5188
123.7	10.066±0.83 8 Werte	9.33592 K_s	9.0921	0.9739
133.8	25.421±3.3 6 Werte	8.65717 K_s	22.7887	2.6323
142.6	52.634±0.7 5 Werte	8.573959 K_a	47.1366	5.4976

T/°C	$(k_a + k_s)_s$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	Kexp.	$(k_a)_s$ 10^5 s^{-1}	$(k_s)_s$ $\cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
108.8	2.2069±0.40 6 Werte	9.70893 K_s	2.00082	0.20608
117.1	6.27235±0.56 6 Werte	9.68376 K	5.68525	0.5871
123.7	11.519±2.20 6 Werte	9.33992 K_s	10.4045	1.11446
133.8	28.3558±1.80 5 Werte	8.65717 K_s	25.4196	2.9362
142.6	51.7662±7.40 5 Werte	8.573959 K_a	46.35922	5.40698

Verwendete Konstanten

Bei allen Rechnungen wurden folgende Konstanten bzw.
Umrechnungsfaktoren benutzt :

Konstanten

Gaskonstante:	$R = 1.9872 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $= 8.3243 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Boltzmann'sche Konstante:	$k_B = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Plancksches Wirkungsquantum:	$h = 6.6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Einheiten und Umrechnungsfaktoren

Energie:	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
Temperatur:	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Druck:	$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg } (0^\circ\text{C})$ $= 133.322 \text{ nm}^{-2}$

Literaturverzeichnis

- 1a) R.W.Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- b) H.G.Viehe, Z.Janousek, R.Merenyi, D.Reidel, Substituent Effects in Radical Chemistry, Dordrecht, Boston 1986.
- 2) N. Rohse, Dissertation, Bochum 1986.
- 3a) M.J.S.Dewar, L.E.Wade, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 4417.
- b) R.Wehrli, H.Schmidt, D.Bellus, H.J.Hansen, Helv.Chim.Acta. 60 (1977) 1325.
- c) J.J.Gajewski, N.D.Conrad, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978) 6268.
- 4a) H.M.Frey, R.Walsh, Chem.Ber. 69 (1969) 103.
- b) H.E.O`Neal, S.W.Benson, J.Phys.Chem. 72 (1968) 1866.
- c) J.J.Gajewski, Hydrocarbon Thermal Iomerizations Academic Preis (London) 1981.
- d) P.J.Robinson, K.A.Holbrock, Unimolekular Reactions, John Wiley 1972.
- 5) D.W.Seltzer, B.S.Rabinovitsch, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964) 564.
- 6) M.C.Flowers, H.M.Frey, J.Chem.Soc. 1961. 3547.
- 7) J.E.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, John Wiley, New York, 1963.
- 8a) B.K.Bandlish, A.W.Garner, M.L.Hodges, J.W.Timberlake, J.Am.Chem.Soc. 97 (1975) 5856.
- b) A.Ohno, Y.Ohnishi, Tetrahedron Lett. 50 (1969) 4405.
- c) A.E.Luedtke, J.W.Timberlake, J.Org.Chem. 50 (1985) 268.
- 9) D.M.Golden, G.N.Spokes, S.W.Benson, Angew.Chem. 1973, 602.
- 10) W.Tsang, J.Chem.Phys. 41 (1964) 2487.
- 11) D.M.Golden, S.W.Benson, Chem.Rev. 69 (1969) 125.
- 12) W.H.Davis, W.A.Pryor, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 6365.
- 13a) A.A.Zavitsas, J.A.Pinto, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 7390.
- b) A.A.Zavitsas, G.M.Hanna, J.Org.Chem. 40 (1975) 3782.
- c) D.D.Tanner, T.W.Somal, T.C-S.Rua, R.Henriquez, J.Am.Chem.Soc. 101 (1979) 1168.

- 14) H.Upadek, Dissertation, Bochum 1977.
- 15) M.Stepputtis, Diplomarbeit, Bochum 1983.
- 16) G.Rottlaender, Dissertation, Bochum 1984.
- 17a) D.Seebach, Chem.Ber. 97 (1964), 2953.
 - b) M.Zupan,W.D.Walters, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964) 173.
 - c) D.C.Owsley,J.J.Bloomfield, J.Org.Chem. 36 (1971) 3768.
- 18) W.D.King,R.D.Goddard, J.Phys.Chem. 80 (1976) 546.
- 19a) A.E.Luedtke,J.W.Timberlake, J.Org.Chem. 50 (1985) 268.
 - b) L.G.S.Shum,S.W.Benson, Int.J.Chem.Kinet. 17 (1985) 277.
- 20a) R.Walsh, Trans.Faraday Soc. 67 (1971) 2085.
 - b) P.S.Engel,D.J.Bishop, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 2148.
- 21a) M.Schneider,H.Strohäcker, Tetrahedron 32 (1976) 619.
 - b) S.J.W.Price, Can.J.Chem. 40 (1962) 1310.
- 22) H.G.Korth,H.Trill,R.Sustmann, J.Am.Chem.Soc. 103 (1981) 4483, Fußnote 36, 37.
- 23) W.v.E.Doering,W.R.Roth,R.Breukmann,L.Figge,H.-W.Lennartz
W.D.Fesner,H.Prinzbach, Chem.Ber. 121 (1988) 1.
- 24) J.A.Berson,J.M.Janusz, J.Am.Chem.Soc. 96 (1974) 5939.
J.A.Berson,J.M.Janusz,L.J.Gardiner, J.Am.Chem.Soc. 99 (1978) 2237.
- 25) J.Bredt,W.Jagelski, Liebigs Ann.Chem. 310 (1900) 112.
- 26) J.Bredt, Liebigs Ann.Chem. 366 (1909) 1.
(Fußnote auf S. 57)
- 27a) E.Sernagiotto, Gaz.Chem.Ital. 48 (1918) 52, 47 (1917) 153.
 - b) C.Büchi,M.Goldman, J.Am.Chem.Soc. 79 (1957) 4741.
- 28) C.Horner,E.Spietschka, Chem.Ber. 88 (1955) 934.
- 29a) J.Meinwald,P.G.Gassmann, J.Am.Chem.Soc. 82 (1960) 2857.
 - b) J.Meinwald,P.G.Gassmann, J.Am.Chem.Soc. 82 (1960) 5445.
 - c) J.Meinwald,P.G.Gassmann, J.Am.Chem.Soc. 85 (1963) 57.
 - d) J.Meinwald,P.G.Gassmann,J.J.Hurst, J.Am.Chem.Soc. 84 (1962) 3722.
 - e) J.Meinwald,J.K.Crandell, J.Am.Chem.Soc. 88 (1966) 1292.
- 30) F.T.Bond,H.L.Jones,L.Scerbo, Tetrahedron Lett. 1965 4685.

- 31a) R.S.Liu,G.S.Hammond, J.Am.Chem.Soc. 89 (1967) 4937.
b) S.Wolff, W.C.Agosta, J.Am.Chem.Soc. 105 (1983) 1292, 1299.
c) R.Srinivasan,K.H.Carlough, J.Am.Chem.Soc. 89 (1967) 4932.
d) W.L.Dilling, Chem.Rev. 66 (1966) 373.
e) J.K.Scheffer,R.A.Wostradowski, J.Org.Chem. 37 (1972) 4317.
- 32) G.Rottlaender, Diplomarbeit, Bochum 1980.
33) M.Stepputtis, Vertiefungsarbeit, Bochum 1982.
34) E.Bertele,P.Schudel, Helv.Chim.Acta 50 (1967) 2445.
35) K.J.Shea,S.Wise,L.D.Burke,T.D.Davis,J.W.Gillman,A.C.Greeley, J.Am.Chem.Soc. 104 (1982) 5708.
- 36) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, 623.
- 37a) J.T.H.Verheyden,J.G.Moffat, J.Org.Chem. 35 (1970) 2319.
b) R.S.Monson,D.N.Priest, J.Org.Chem. 36 (1971) 3826.
c) R.O.Hutchins,M.G.Hutchins,C.A.Milewski, J.Org.Chem. 37 (1972) 4190.
- 38a) G.W.Holbert,L.B.Weiss,B.Ganem, Tetrahedron Lett. 1976 4435.
b) H.Oedinger,F.Möller,K.Eiter, Synthesis 1972 591.
c) H.Oedinger,F.Möller,K.Eiter, Liebigs Ann.Chem. 1976 348.
d) N.R.Rosenquist,O.L.Chapman, J.Org.Chem. 41 (1976) 3326.
- 39) R.H.Shapiro, Tetrahedron Lettr. 1968 345.
40) M.M.Midland, J.Org.Chem. 40 (1970) 2250.
41) J.Huguet,M.Karpf,H.Dreiding, Helv.Chim.Acta 65 (1982) 2413.
42) E.Keinan,J.Mazur, J.Org.Chem. 43 (1978) 1020.
43) V.T.Traynelis,W.L.Hergenrother, J.Org.Chem. 27 (1962) 2377.
44) G.Brieger, J.Org.Chem. 44 (1979) 1341.
45) R.C.Krug,T.F.Yen, J.Org.Chem. 21 1956 1082.
46) Frank,Seven, Org.Synth., Coll.Vol.3, 1955 499.
47) T.S.Chou, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 20 (1984) 1323.
48) C.A.Aufdermarsh, J.Org.Chem. 29 (1964) 1994.

- 49a) K.Kondo,S.Dobashi,M.Matsumoto, Chem.Lett. 1976 1077.
- b) S.Nuomoto,Y.Yamashita, J.Org.Chem. 44 (1979) 4788.
- c) K.Mori,T.Takigawa,T.Matsuo, Tetrahedron 35 (1979) 933.
- 50) R.Mechoulam,F.Sondheimer, J.Am.Chem.Soc. 80 (1958) 4386.
- 51) H.J.Bestmann,H.Häberlein,O.Kratzer,H.Wagner, Chem.Ber. 99 (1966) 2848.
- 52) H.Hellmann,O.Schumacher, Liebigs.Ann.Chem. 640 (1961) 79.
- 53a) E.E.Schweizer,J.Berninger, Chem.Comm. 1965 92.
- b) F.Bohlmann,H.J.Mannhardt, Chem.Ber. 89 (1956) 1307.
- 54) G.P.Schiemenz,J.Becker,J.Stöckigt, Chem.Ber. 103 (1970) 2077.
- 55) R.N.McDonald,T.W.Campbell, J.Am.Chem.Soc. 82 (1969) 4669.
- 56) M.F.Ansell,D.A.Thomas, J.Chem.Soc. 1961 539.
- 57) H.J.Bestmann, Angew.Chem. 77 609, 651, 850.
- 58) O.Seyferth,S.O.Grim,T.O.Read, J.Am.Chem.Soc. 82 (1960) 1510.
- 59) S.Karlsen,P.Froyen,L.Skattebol, Acta.Chem.Scand. B30 (1976) 660.
- 60a) A.C.Brown, J.Org.Chem. 36 (1971) 387 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4).
- b) E.J.Corey,G.Schmidt, Tetrahedron Lett. 1979 399 (PDC).
- c) D.Swern,S.C.Huang,K.Omura, Synthesis 1978 297.
- d) A.J.Mancusa,D.S.Brownfain,D.Swern, J.Org.Chem. 44 (1979) 4148 (Me_2SO , $(\text{COCl})_2$).
- e) G.Cordillo,M.Orena,S.Sondri, Synthesis 1976 394 (CrO_3).
- f) D.Pletcher,S.J.D.Tait, Tetrahedron Lett. 1978 1601 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4).
- g) D.Landini,F.Montanari,F.Rolla, Synthesis (1979) 134 (K_2CrCl_4 , H_2SO_4).
- 61) E.J.Corey,J.W.Suggs, Tetrahedron Lett. 1979 2647.
- 62) G.Wittig,H.Schöllkopf, Chem.Ber. 87 (1954) 1318.
- 63) K.Eiter,H.Oedinger, Liebigs Ann. Chem. 682 (1965) 62.

- 64a) G.Schill,R.Jones, Synthesis 1974 117.
b) K.Ogura, M.Yomashita,G.Tsuchihashi, Synthesis 1975 385.
c) K.Ogura,G.Tsuchihashi, Tetrahedron Lett. 1971 3151.
d) K.Ogura,M.Lamashita,S.Furukawa,M.Suzuki,G.Tsuchihashi,
Tetrahedron Lett. 1975 2767.
f) K.Ogura,M.Yamashita,G.Tsuchihashi,Tetrahedron Lett. 1976
759.
g) K.Ogura,S.Furukawa,G.Tsuchihashi,Synthesis 1976 202.
- 65) D.A.Evans,K.G.Grimm,L.K.Truesdale, J.Am.Chem.Soc. 97
(1975) 3229.
- 66) W.E.Truce,G.H.Birum,E.T.Mc.Bee, J.Am.Chem.Soc. 74 (1952)
3594.
- 67) H.Böhme,R.Frank,H.Fischer,Liebigs Ann.Chem. 54 (1949)
563.
- 68) J.B.Lambert,M.W.Majchrzak,D.Stec, J.Org.Chem. 44 (1979)
4689
- 69) G.Wittig,M.Schlosser, Chem.Ber. 94 (1961) 1381.
- 70) S.Dershowitz, J.Org.Chem. 22 (1957).
- 71a) L.Skattebol, J.Org.Chem. 31 (1966) 2789.
b) H.M.Frey,D.H.Leiter, J.Chem.Soc.A 1967 1337.
c) D.N.Robertson, J.Org.Chem. 25 (1960) 931.
- 72) M.W.Schmidt,E.K.C.Le, J.Am.Chem.Soc. 92 (1970) 3579.
- 73a) S.L.Murov, Handbook of Photochemistry, New York 1973,
Marcel Dekker Inc.
b) R.E.Kellog,W.T.Simpson,J.Am.Chem.Soc. 87 (1965) 4230.
c) J.G.Calvert,J.N.Pitts, Photochemistry, John Wiley, 1967.
- 74a) E.i.Negishi,A.O.King,W.L.Klima,W.Patterson,A.Silveira,
J.Org.Chem. 45 (1980) 2526.
b) E.i.Negishi,A.O.King,J.M.Tour, Org.Synth. 64 (1985) 44.
- 75a) A.L.Henne, W.Greenlee, J.Am.Chem.Soc. 65 (1943) 2020.
b) G.Wilke,H.Müller, Chem.Ber. 89 (1956) 444.
G.Wilke,H.Müller, Liebigs Ann.Chem. 629 (1960) 224.
c) W.J.Gensler,J.J.Bruno, J.Org.Chem. 28 (1963) 1254.
d) J.J.Eisch,W.C.Kaska, J.Am.Chem.Soc. 88 (1966) 2213.
e) J.L.Everett, G.A.R.Kon. J.Chem.Soc. 1956 3131.

- 76a) E.N.Marvell,T.Li, Synthesis 1972 457.
b) M.J.Tascher,T.Rosen,C.H.Heathcock, Org.Synth. 64 (1985) 108.
- 77a) S.Wolff,W.C.Agosta, J.Org.Chem. 45 (1980) 1332.
b) J.Meinwald,A.Lewis, J.Am.Chem.Soc. 83 (1961) 1594.
c) K.B.Wiberg,B.Lowry,B.Nist, J.Am.Chem.Soc. 84 (1962) 1594.
d) T.Gibson,W.F.Erman, J.Org.Chem. 31 (1966) 3028.
e) T.Gibson,W.F.Erman, J.Org.Chem. 37 (1972) 1148
- 78) J.A.Berson,J.M.Janusz, J.Am.Chem.Soc. 96 (1974) 5939.
- 79) S.A.Monti,S.Yuan, J.Org.Chem. 36 (1971) 3350.
- 80) P.K.Freeman,D.M.Balls,D.J.Brown, J.Org.Chem. 33 (1968) 2211.
- 81a) Z.Goldschmidt,U.Gutman, Tetrahedron 30 (1968) 3327.
b) E.V.Dehmlow, Tetrahedron 28 (1972) 175.
- 82a) P.Bruck, Tetrahedron Lett. 1962 449.
b) R.Sustmann,R.W.Gellert, Chem.Ber. 111 (1978) 42.
- 83) T.A.Antkowiak,D.C.Sanders,G.B.Trimitsis,J.B.Press, H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 5366.
- 84) T.A.Antkowiak,H.Shechter, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 5361.
- 85) E.Stamm,H.R.Leu,R.Keese, Helv.Chim.Acta 62 (1979) 2174.
- 86) E.Piers,H.Ruediger, J.Org.Chem. 45 (1980) 1725.
- 87) J.M.Janusz,L.J.Gardiner,J.A.Berson, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 8509.
- 88a) R.S.Givens,W.K.Chae,B.Matuszewski, J.Am.Chem.Soc. 104 (1982) 2456.
b) R.S.Givens,W.K.Chae,B.Matuszewski, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978) 6278.
- 89) S.A.Monti,G.L.White, J.Org.Chem. 40 (1975) 215.
- 90a) N.L.Allinger J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 8127.
b) U.Burkert,N.L.Allinger, Molecular Mechanics, ACS-Monograph 117, Washington 1982.
c) N.L.Allinger, S.H.M.Chang,D.H.Glaser,H.Hönig, Isr.J.Chem. 20 (1980) 51.
d) N.L.Allinger,S.H.Chang, Tetrahedron 1977 1561.
e) Es wurde ein von W.R.Roth reparametrisiertes Kraftfeld verwandt. (siehe W.R.Roth, Nach.Chem.Tech.Lab. 31 (1983) 964.

- 91) hergestellt nach Literaturvorschrift E.J.Corey,G.Suggs Tetrahedron Lett. 1975 2647.
- 92) L.A.Paquette,J.Kukla, Tetrahedron Lett. 15 (1973) 1241.
- 93a) H.R.Gerberich,W.D.Walters, J.Am.Chem.Soc. 83 (1961) 3935, 4884.
- b) S.W.Benson, Thermochemical Kinetics 2nd Edition, John Wiley, New York 1976, 126.
- 94) M.J.S.Dewar,L.E.Wade, J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 4417.
- 95a) J.J.Gajewski,N.D.Conrad, J.Am.Chem.Soc. 100 (1978) 6268.
- J.J.Gajewski, Acc.Chem.Res. 13 (1980) 142.
- 96) W.v.E.Doering, Proc.Natl.Acad.Sci. 78 (1981) 5279.
- 97) H.G.Korth,H.Trill,R.Sustmann, J.Am.Chem.Soc. 103 4483.
- 98) G.A.Segal, J.Am.Chem.Soc. 96 (1974) 7892.
- 99a) R.Hoffmann,S.Swaminathan,B.G.Odell,R.Gleiter, J.Am.Chem.Soc. 92 (1970) 7091.
- b) M.J.s.Dewar,S.Kirschner, J.Am.Chem.Soc. 96 (1974) 5246.
- 100) H.E.O'Neal,S.W.Benson, J.Phys.Chem. 72 (1968) 1866.
- P.C.Beadle,D.M.Golden,K.D.King,S.W.Benson, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972) 2943.
- 101a) M.Swarc, J.Chem.Phys. 16 (1948) 128.
- b) S.W.Benson, J.Chem.Educ. 42 (1965) 510.
- c) A.S.Rodgers,M.C.R.Wu,L.Kuitu, J.Phys.Chem. 76 (1972) 918.
- d) K.W.Egger,A.T.Cocks, Helv.Chim.Acta 56 (1973) 1516,1537.
- e) R.Wehrli,H.Schmidt,D.Bellus,H.J.Hansen, Helv.Chim.Acta, 60 (1977) 1325.
- 102a) A.G.Davies,D.Griller,K.U.Ingold,D.A.Lindsay,J.C.Walton Chem.Soc.Perkin 2 1981 633.
- b) M.J.S.Dewar,M.A.Fox,D.J.Nelson, J.Organomet.Chem. 1980 185,157.
- c) U.Ziegler,B.Ondruschka, Z.Chem. 23 (1983) 225.
- 103) D.F.McMillen,D.M.Golden, Ann.Rev.Phys.Chem. 33 (1982) 493
- 104a) M.Rossi,D.M.Golden, J.Am.Chem.Soc. 101 (1979) 1230.
- b) R.Walsh,D.M.Golden,S.W.Benson, J.Am.Chem.Soc. 88 (1966) 650.
- 105) J.A.Kerr, Chem.Rev. 66 (1966) 465.
- 106) R.J.Crawford,M.Ohno, Can.J.Chem. 52 (1974) 3134.

- 107) S.F.Neslson, P.D.Bartlett, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 137.
- 108a) R.J.Crawford, K.Takagi, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 7406.
- b) R.A.Johnson, S.Seltzer, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 938.
- 109) W.v.E.Doering, W.R.Roth, R.Breukmann, L.Figge, H.-W.Lennartz
W.D.Fesner, H.Prinzbach. Chem. Ber. 121 (1988) 1.
- 110) S.W.Benson. Chem. Rev. 78 (1978) 23.
- 111) L.G.S.Shum, S.W.Benson, Int. J. Chem. Kinet. 17 (1985) 277.
- 112) J.C.Martin, J.W.Timberlake, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 978.
- 113) M.J.Perona, P.C.Beadle, D.M.Golden, Int. J. Chem. Kinet. 5
(1973) 495.
- 114a) I.Biddles, A.Hudson, J.T.Wiffen, Tetrahedron 28 (1972) 867.
- b) D.Griller, D.C.Nonhebel, J.C.Walton, J. Chem. Soc. Perkin
Trans. 2, 1984 1817. .
- c) D.Griller, D.C.Nonhebel, J.C.Walton, J. Chem. Soc. Chem. Commun
1984 731.
- 115) J.Collin, F.P.Lossing, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 6562.
- 116) D.K.S.Sharma, J.L.Franklin, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6562.
- 117) S.W.Benson, J. Chem. Ed. 42 (1965) 502.
- 118) P.S.Engel, D.J.Bishop, J. Am. Chem. Soc. (1972) 2148.
- 119) A.B.Trenwith, S.P.Wrigley, J. Chem. Soc. Faraday Tras. 1 1982
2337.
- 120) K.D.King. Int. J. Chem. Kinet. 10 (1978) 545.
- 121) K.D.King, T.T.Nguyen, J. Phys. Chem. 83 (1979) 1940.
- 122) W.Tsang, Int. J. Chem. Kinet. 10 (1978) 687.
- 123) W.Tsang, Int. J. Chem. Kinet. 2 (1970) 23.
- 124) K.D.King, Int. J. Chem. Kinet. 9 (1977) 907.
- 125) R.Walsh, Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 2085.
- 126) W.R.Roth, R.A.Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse
R.A.Schmidt, Dissertation, Bochum 1983.
- 127) B.S.Rabinovitsch, K.W.Michel, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959)
5065.
- 128) K.W.Egger, M.Jola, Int. J. Chem. Kinet. 2 (1970) 265.
- 129) L.B.Rodewald, C.H.DePuy, Tetrahedron Lett. 40 (1965) 2951.

- 130a) B.S.Rabinovitsch, E.W.Schlag, K.B.Wiberg, J.Chem.Phys. 28 (1958) 504.
- b) D.W.Setzer, B.S.Rabinovitsch, J.Am.Chem.Soc. 86 (1964) 564.
- 131) R.T.Crawford, T.R.Lynch, Can.J.Chem. 46 (1968) 1457.
- 132) M.C.Flowers, H.M.Frey, Proc.Roy.Soc.A 257 (1960) 122.
- 133) M.S.Conradi, H.Zeldes, .Livingston, J.Phys.Chem. 83 (1979) 2160.
- 134) W.Tsang, Int.J.Chem.Kinet. 1 (1969) 245, 10 (1978) 41.
- 135) M.Meot-Ner, J.Am.Chem.Soc. 104 (1982) 5.
- 136a) S.J.Price, Can.J.Chem. 40 (1962) 1310.
- b) G.L.Esteban, J.A.Kerr, A.F.Trotman-Dickenson, J.Chem.Soc. 1963 3873.
- c) S.W.Benson, J.H.Buss, J.Phys.Chem. 61 (1957) 104.
- d) W.K.Busfield, K.J.Ivin, Trans.Faraday Soc. 57 (1961) 1044.
- 137) G.Kratt, H.D.Beckhaus, C.Rüchardt, Chem.Ber. 117 (1984) 1748.
- 138) R.Winiker, H.D.Beckhaus, C.Rüchardt, Chem.Ber. 113 (1980) 3465.
- 139) M.Schneider, H.Strohäcker, Tetrahedron 32 (1976) 619.
- 140) D.A.Robaugh, S.E.Stein, Int.J.Chem.Kinet. 13 (1981) 445.

Für ihre Unterstützung danke ich

Herrn N. Lehmann (Hilfe bei präparativen Arbeiten, insbesondere Bereitstellung einiger Ausgangsverbindungen)

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn Raskopf (Unterstützung und Hilfe bei gaschromatographischen Trennungen und Analysen)

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge, Frau L. Hermsdorf, Herrn Ing. grad. Körner, Herrn Gartmann (Aufnahme ein- und zweidimensionaler NMR-Spektren)

Herrn R. Döring und Herrn H.J. Hartmann (Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren)

Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeiterinnen (Aufnahme von Massenspektren)

sowie allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern des Lehrstuhls.

Mein besonderer Dank gilt meiner Mutter und K. Ricono für engagierte Mithilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Name: Manfred Stepputtis
Geburtstag/-ort: 26.09.1955; Oer-Erkenschwick
Familienstand: ledig

Schul- und Berufsausbildung:

1962 - 1966	Volksschule in Oer-Erkenschwick
1966 - 1975	Städtisches Gymnasium Datteln
06.1975	Abitur
1975 - 1976	Wehrersatzdienst
09.1976	Immatrikulation an der Ruhr- Universität Bochum, Fachrichtung Chemie
04.1979	Vordiplom
07.1982 - 07.1983	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr- Universität Bochum
07.1983	Hauptdiplom
09.1983 - 11.1987	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie II der Ruhr- Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Hasselmann

